

LEHRBUCH

Wolfgang Nolting

Grundkurs Theoretische Physik 6

Statistische Physik

7. Auflage



Springer Spektrum

Springer-Lehrbuch

Grundkurs Theoretische Physik

Band 1

Klassische Mechanik

10. Auflage

ISBN: 978-3-642-29936-0

Band 2

Analytische Mechanik

8. Auflage

ISBN: 978-3-642-12949-0

Band 3

Elektrodynamik

10. Auflage

ISBN: 978-3-642-37904-8

Band 4

Spezielle Relativitätstheorie,

Thermodynamik

8. Auflage

ISBN: 978-3-642-24480-3

Band 5/1

Quantenmechanik – Grundlagen

8. Auflage

ISBN: 978-3-642-25402-4

Band 5/2

Quantenmechanik –

Methoden und Anwendungen

7. Auflage

ISBN: 978-3-642-24420-9

Band 6

Statistische Physik

7. Auflage

ISBN: 978-3-642-25392-8

Band 7

Viel-Teilchen-Theorie

7. Auflage

ISBN: 978-3-642-01605-9

Wolfgang Nolting

Grundkurs Theoretische Physik 6

Statistische Physik

7. Auflage



Springer Spektrum

Professor Wolfgang Nolting
Humboldt-Universität Berlin
Berlin, Deutschland

ISSN 0937-7433

ISBN 978-3-642-25392-8

DOI 10.1007/978-3-642-25393-5

ISBN 978-3-642-25393-5 (eBook)

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnetet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002, 2004, 2007, 2014

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Planung und Lektorat: Dr. Vera Spillner

Einbandentwurf: deblik, Berlin

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist eine Marke von Springer DE. Springer DE ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media.

www.springer-spektrum.de

Allgemeines Vorwort

Die sieben Bände der Reihe „*Grundkurs Theoretische Physik*“ sind als direkte Begleiter zum Hochschulstudium Physik gedacht. Sie sollen in kompakter Form das wichtigste theoretisch-physikalische Rüstzeug vermitteln, auf dem aufgebaut werden kann, um anspruchsvollere Themen und Probleme im fortgeschrittenen Studium und in der physikalischen Forschung bewältigen zu können.

Die Konzeption ist so angelegt, dass der erste Teil des Kurses,

- *Klassische Mechanik* (Band 1)
- *Analytische Mechanik* (Band 2)
- *Elektrodynamik* (Band 3)
- *Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik* (Band 4),

als Theorieteil eines „*Integrierten Kurses*“ aus Experimentalphysik und Theoretischer Physik, wie er inzwischen an zahlreichen deutschen Universitäten vom ersten Semester an angeboten wird, zu verstehen ist. Die Darstellung ist deshalb bewusst ausführlich, manchmal sicher auf Kosten einer gewissen Eleganz, und in sich abgeschlossen gehalten, sodass der Kurs auch zum Selbststudium ohne Sekundärliteratur geeignet ist. Es wird nichts vorausgesetzt, was nicht an früherer Stelle der Reihe behandelt worden ist. Dies gilt insbesondere auch für die benötigte Mathematik, die vollständig so weit entwickelt wird, dass mit ihr theoretisch-physikalische Probleme bereits vom Studienbeginn an gelöst werden können. Dabei werden die mathematischen Einschübe immer dann eingefügt, wenn sie für das weitere Vorgehen im Programm der Theoretischen Physik unverzichtbar werden. Es versteht sich von selbst, dass in einem solchen Konzept nicht alle mathematischen Theorien mit absoluter Strenge bewiesen und abgeleitet werden können. Da muss bisweilen ein Verweis auf entsprechende mathematische Vorlesungen und vertiefende Lehrbuchliteratur erlaubt sein. Ich habe mich aber trotzdem um eine halbwegs abgerundete Darstellung bemüht, sodass die mathematischen Techniken nicht nur angewendet werden können, sondern dem Leser zumindest auch plausibel erscheinen.

Die mathematischen Einschübe werden natürlich vor allem in den ersten Bänden der Reihe notwendig, die den Stoff bis zum Physik-Vordiplom beinhalten. Im zweiten Teil des Kurses, der sich mit den modernen Disziplinen der Theoretischen Physik befasst,

- *Quantenmechanik: Grundlagen* (Band 5/1)
- *Quantenmechanik: Methoden und Anwendungen* (Band 5/2)
- *Statistische Physik* (Band 6)
- *Viel-Teilchen-Theorie* (Band 7),

sind sie weitgehend überflüssig geworden, insbesondere auch deswegen, weil im Physik-Studium inzwischen die Mathematik-Ausbildung Anschluss gefunden hat. Der frühe Beginn der Theorie-Ausbildung bereits im ersten Semester gestattet es, die *Grundlagen der Quantenmechanik* schon vor dem Vordiplom zu behandeln. Der Stoff der letzten drei Bände kann natürlich nicht mehr Bestandteil eines „*Integrierten Kurses*“ sein, sondern wird wohl überall in reinen Theorie-Vorlesungen vermittelt. Das gilt insbesondere für die „*Viel-Teilchen-Theorie*“, die bisweilen auch unter anderen Bezeichnungen wie „*Höhere Quantenmechanik*“ etwa im achten Fachsemester angeboten wird. Hier werden neue, über den Stoff des Grundstudiums hinausgehende Methoden und Konzepte diskutiert, die insbesondere für korrelierte Systeme aus vielen Teilchen entwickelt wurden und für den erfolgreichen Übergang zu wissenschaftlichem Arbeiten (Diplom, Promotion) und für das Lesen von Forschungsliteratur inzwischen unentbehrlich geworden sind.

In allen Bänden der Reihe „*Grundkurs Theoretische Physik*“ sollen zahlreiche Übungsaufgaben dazu dienen, den erlernten Stoff durch konkrete Anwendungen zu vertiefen und richtig einzusetzen. Eigenständige Versuche, abstrakte Konzepte der Theoretischen Physik zur Lösung realer Probleme aufzubereiten, sind absolut unverzichtbar für den Lernenden. Ausführliche Lösungsanleitungen helfen bei größeren Schwierigkeiten und testen eigene Versuche, sollten aber nicht dazu verleiten, „*aus Bequemlichkeit*“ eigene Anstrengungen zu unterlassen. Nach jedem größeren Kapitel sind Kontrollfragen angefügt, die dem Selbsttest dienen und für Prüfungsvorbereitungen nützlich sein können.

Ich möchte nicht vergessen, an dieser Stelle allen denen zu danken, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Buchreihe beigetragen haben. Die einzelnen Bände sind letztlich auf der Grundlage von Vorlesungen entstanden, die ich an den Universitäten in Münster, Würzburg, Osnabrück, Valladolid (Spanien), Warangal (Indien) sowie in Berlin gehalten habe. Das Interesse und die konstruktive Kritik der Studenten bedeuteten für mich entscheidende Motivation, die Mühe der Erstellung eines doch recht umfangreichen Manuskripts als sinnvoll anzusehen. In der Folgezeit habe ich von zahlreichen Kollegen wertvolle Verbesserungsvorschläge erhalten, die dazu geführt haben, das Konzept und die Ausführung der Reihe weiter auszubauen und aufzuwerten.

Die ersten Auflagen dieser Buchreihe sind im Verlag Zimmermann-Neufang entstanden. Ich kann mich an eine sehr faire und stets erfreuliche Zusammenarbeit erinnern. Danach erschien die Reihe bei Vieweg. Die Übernahme der Reihe durch den Springer-Verlag im Januar 2001 hat dann zu weiteren professionellen Verbesserungen im Erscheinungsbild des

„*Grundkurs Theoretische Physik*“ geführt. Den Herren Dr. Kölsch und Dr. Schneider und ihren Teams bin ich für viele Vorschläge und Anregungen sehr dankbar. Meine Manuskripte scheinen in guten Händen zu liegen.

Berlin, im April 2001

Wolfgang Nolting

Vorwort zur 7. Auflage von Band 6

Die nun vorliegende siebente Auflage des sechsten Bandes (*Statistische Physik*) des „*Grundkurs Theoretische Physik*“ hält sich natürlich wie die vorangegangenen Auflagen an das allgemeine Konzept und die Zielsetzung des gesamten Grundkurses. Dieser ist auf ein Physik-Studienprogramm zugeschnitten, das bereits im ersten Semester mit der Theoretischen Physik (Mechanik) beginnt, so wie es die meisten neuen Bachelor/Master-Studienordnungen an deutschen Hochschulen vorsehen. Techniken und Konzepte werden so detailliert vermittelt, dass ein Selbststudium ohne aufwendige Zusatzliteratur möglich sein sollte. Die mathematischen Ableitungen werden stets in detaillierter Form durchgeführt, um die Konzentration des Lesers insbesondere auf die physikalischen Zusammenhänge zu richten. In diesem Zusammenhang spielen insbesondere die Übungsaufgaben, die nach jedem wichtigen Teilabschnitt angeboten werden, eine für den Lerneffekt unverzichtbare Rolle. Dabei sollten die ausführlichen Musterlösungen nicht von der selbständigen Bearbeitung der Aufgaben abhalten, sondern nur als Kontrolle der eigenen Bemühungen dienen. Die vorliegende Neuauflage bietet ein stark erweitertes Aufgabenangebot, insbesondere zum Kapitel „*Phasenübergänge*“ und enthält einige Textkorrekturen an Stellen, wo ich glaubte, die Darstellung verständlicher machen zu sollen, sowie vier kleinere, neue Unterkapitel.

Die *Statistische Physik* bildet für praktisch alle Studiengänge der Physik den Abschluss der Grundausbildung in Theoretischer Physik und wird bei einem Ausbildungsbeginn im ersten Semester in der Regel im sechsten Semester angeboten. Sie zählt neben der „Quantenmechanik“ (Bände 5,1 und 5,2) zu den modernen Disziplinen der Theoretischen Physik, deren Verständnis in elementarer Form für das Bachelor-Programm und in fortgeschrittenerer Version für das Master-Programm vorausgesetzt wird. Dagegen werden die „Klassische und Analytische Mechanik“ (Bände 1 und 2), die „Elektrodynamik“ (Band 3), die „Spezielle Relativitätstheorie“ (Band 4) und die „Thermodynamik“ (Band 4) den „klassischen“ Disziplinen zugerechnet. Sie werden normalerweise in der Bachelor-Ausbildung angeboten.

Der vorliegende Band zur *Statistischen Physik* gliedert sich in vier größere Kapitel. Im ersten Kapitel werden die wichtigsten Konzepte und Methoden für klassische Systeme erläutert und geübt. Es wird demonstriert, wie die große Zahl von Freiheitsgraden makroskopischer

Systeme zu ganz neuartigen Phänomenen führen kann. Als Beispiel sei der irreversible Übergang eines thermodynamischen Systems in das Gleichgewicht genannt, der, obwohl eigentlich alle mikroskopischen Bewegungsgleichungen zeitumkehrinvariant sind, als alltägliche Beobachtung akzeptiert und erklärt werden muss. Die *Methode der Statistischen Gesamtheiten (mikrokanonisch, kanonisch, großkanonisch)* wird sich als erfolgreiche Beschreibungsmöglichkeit der Physik makroskopischer Systeme herausstellen. Der Beweis ihrer Äquivalenz stellt einen wichtigen Programmpunkt des ersten Kapitels dar.

Das zweite Kapitel hat die *Quantenstatistik* zum Inhalt. Charakteristisch für diese ist eine doppelte Unbestimmtheit, die zwei Mittelungsprozesse ganz unterschiedlicher Natur erfordert. Neben der Unbestimmtheit aufgrund der großen Zahl von Freiheitsgraden, die natürlich auch bei den klassischen Systemen auftritt, gibt es noch die prinzipiell unvermeidbare quantenmechanische Unsicherheit (Messprozess!). Diese Tatsache macht die Entwicklung typisch quantenstatistischer Konzepte erforderlich.

Eine erste wichtige Anwendung der allgemeinen Theorie betrifft die *idealen Quantengase* in Kap. 3, für die das quantenmechanische *Prinzip der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen* eine prägende Rolle spielt. Systeme identischer *Fermionen* und solche identischer *Bosonen* unterliegen unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten, die zu deutlich voneinander abweichendem physikalischen Verhalten führen. Als weitere wichtige Anwendung der Statistischen Physik habe ich im vierten Kapitel das hochaktuelle Teilgebiet der *Phasenübergänge und kritischen Phänomene* gewählt.

Wie auch schon bei den früheren Auflagen haben ich sehr von Kommentaren, Druckfehlermeldungen und diversen Verbesserungsvorschlägen zahlreicher Kollegen und insbesondere Studierender profitiert. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken. Besonders erwähnen möchte ich frühere und jetzige Mitarbeiter meiner Arbeitsgruppe an der Humboldt-Universität zu Berlin, die mir durch konstruktive Kritik und Unterstützung bei der Lösung von redaktionellen und organisatorischen Problemen sehr geholfen haben. Die Zusammenarbeit mit dem Springer-Verlag, insbesondere mit Frau Dr. V. Spillner, verlief, wie auch früher schon, absolut reibungslos und produktiv, somit sehr erfreulich.

Berlin, im August 2013

Wolfgang Nolting

Inhaltsverzeichnis

1	Klassische Statistische Physik	1
1.1	Vorbereitungen	3
1.1.1	Formulierung des Problems	3
1.1.2	Einfaches Modellsystem	6
1.1.3	Aufgaben	13
1.2	Mikrokanonische Gesamtheit	15
1.2.1	Zustand, Phasenraum, Zeitmittel	15
1.2.2	Statistische Ensemble, Scharmittel	19
1.2.3	Liouville-Gleichung	21
1.2.4	Mikrokanonische Gesamtheit	25
1.2.5	Aufgaben	29
1.3	Anschluss an die Thermodynamik	32
1.3.1	Überlegungen zum thermischen Gleichgewicht	32
1.3.2	Entropie und Temperatur	38
1.3.3	Zweiter Hauptsatz	45
1.3.4	Chemisches Potential	47
1.3.5	Grundrelation der Thermodynamik	49
1.3.6	Gleichverteilungssatz	52
1.3.7	Ideales Gas	55
1.3.8	Aufgaben	60

1.4	Kanonische Gesamtheit	64
1.4.1	Zustandssumme	65
1.4.2	Freie Energie	70
1.4.3	Fluktuationen	72
1.4.4	Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit .	74
1.4.5	Aufgaben	77
1.5	Großkanonische Gesamtheit	83
1.5.1	Großkanonische Zustandssumme	84
1.5.2	Anschluss an die Thermodynamik	87
1.5.3	Teilchenfluktuationen	91
1.5.4	Aufgaben	94
	Kontrollfragen	96
2	Quantenstatistik	101
2.1	Grundlagen	103
2.1.1	Statistischer Operator (Dichtematrix)	103
2.1.2	Korrespondenzprinzip	108
2.1.3	Aufgaben	110
2.2	Mikrokanonische Gesamtheit	111
2.2.1	Phasenvolumen	112
2.2.2	Dritter Hauptsatz	114
2.2.3	Aufgaben	115
2.3	Kanonische Gesamtheit	117
2.3.1	Kanonische Zustandssumme	118
2.3.2	Sattelpunktmethode	121
2.3.3	Darwin-Fowler-Methode	124
2.3.4	Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren	132
2.3.5	Aufgaben	135

2.4	Großkanonische Gesamtheit	144
2.4.1	Großkanonische Zustandssumme	145
2.4.2	Aufgaben	150
2.5	Extremaleigenschaften thermodynamischer Potentiale	151
2.5.1	Entropie und Statistischer Operator	151
2.5.2	Boltzmann'sche H -Funktion	153
2.5.3	Entropie	155
2.5.4	Freie Energie	156
2.5.5	Großkanonisches Potential	156
2.6	Näherungsmethoden	157
2.6.1	Thermodynamische Wechselwirkungsdarstellung	158
2.6.2	Störungstheorie zweiter Ordnung	160
2.6.3	Variationsverfahren	163
2.6.4	Aufgaben	165
	Kontrollfragen	166
3	Quantengase	171
3.1	Grundlagen	174
3.1.1	Identische Teilchen	174
3.1.2	Zustandssummen der idealen Quantengase	179
3.1.3	Aufgaben	183
3.2	Ideales Fermi-Gas	186
3.2.1	Zustandsgleichungen	186
3.2.2	Klassischer Grenzfall	189
3.2.3	Zustandsdichte, Fermi-Funktion	191
3.2.4	Sommerfeld-Entwicklung	195
3.2.5	Thermodynamische Eigenschaften	198
3.2.6	Spinparamagnetismus	203
3.2.7	Landau-Niveaus	207

3.2.8	Großkanonisches Potential freier Elektronen im Magnetfeld	214
3.2.9	Landau-Diamagnetismus	221
3.2.10	De Haas-van Alphen-Effekt	223
3.2.11	Aufgaben	226
3.3	Ideales Bose-Gas	233
3.3.1	Zustandsgleichungen	234
3.3.2	Klassischer Grenzfall	238
3.3.3	Bose-Einstein-Kondensation	239
3.3.4	Isothermen des idealen Bose-Gases	244
3.3.5	Thermodynamische Potentiale	246
3.3.6	Photonen	250
3.3.7	Phononen	256
3.3.8	Aufgaben	268
	Kontrollfragen	273
4	Phasenübergänge	279
4.1	Begriffe	282
4.1.1	Phasen	282
4.1.2	Phasenübergang erster Ordnung	284
4.1.3	Phasenübergang zweiter Ordnung	288
4.1.4	Ordnungsparameter	291
4.1.5	Kritische Fluktuationen	293
4.1.6	Aufgaben	297
4.2	Kritische Phänomene	301
4.2.1	Kritische Exponenten	301
4.2.2	Skalengesetze	308
4.2.3	Korrelationsfunktion	315
4.2.4	Aufgaben	319

4.3	Klassische Theorien	321
4.3.1	Landau-Theorie	321
4.3.2	Räumliche Fluktuationen	324
4.3.3	Kritische Exponenten	327
4.3.4	Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie	330
4.3.5	Modell eines Paramagneten	332
4.3.6	Molekularfeldnäherung des Heisenberg-Modells	336
4.3.7	Van der Waals-Gas	342
4.3.8	Paarkorrelation und Strukturfaktor	344
4.3.9	Ornstein-Zernike-Theorie	347
4.3.10	Aufgaben	351
4.4	Ising-Modell	355
4.4.1	Das eindimensionale Ising-Modell ($B_0 = 0$)	357
4.4.2	Transfer-Matrix-Methode	359
4.4.3	Thermodynamik des $d = 1$ -Ising-Modells	362
4.4.4	Zustandssumme des zweidimensionalen Ising-Modells	364
4.4.5	Der Phasenübergang	373
4.4.6	Das Gittergas-Modell	377
4.4.7	Thermodynamische Äquivalenz von Gittergas- und Ising-Modell .	381
4.4.8	Aufgaben	384
4.5	Thermodynamischer Limes	388
4.5.1	Problematik	388
4.5.2	„Katastrophische“ Potentiale	390
4.5.3	„Stabile“ Potentiale	393
4.5.4	Kanonische Gesamtheit	394
4.5.5	Großkanonische Gesamtheit	397
4.6	Mikroskopische Theorie des Phasenübergangs	399
4.6.1	Endliche Systeme	400
4.6.2	Die Sätze von Yang und Lee	404

4.6.3	Mathematisches Modell eines Phasenübergangs	407
4.6.4	Aufgaben	411
	Kontrollfragen	412
	Lösungen der Übungsaufgaben	417
	Sachverzeichnis	637

Klassische Statistische Physik

1

Kapitel 1

1.1	Vorbereitungen	3
1.1.1	Formulierung des Problems	3
1.1.2	Einfaches Modellsystem	6
1.1.3	Aufgaben	13
1.2	Mikrokanonische Gesamtheit	15
1.2.1	Zustand, Phasenraum, Zeitmittel	15
1.2.2	Statistische Ensemble, Scharmittel	19
1.2.3	Liouville-Gleichung	21
1.2.4	Mikrokanonische Gesamtheit	25
1.2.5	Aufgaben	29
1.3	Anschluss an die Thermodynamik	32
1.3.1	Überlegungen zum thermischen Gleichgewicht	32
1.3.2	Entropie und Temperatur	38
1.3.3	Zweiter Hauptsatz	45
1.3.4	Chemisches Potential	47
1.3.5	Grundrelation der Thermodynamik	49
1.3.6	Gleichverteilungssatz	52
1.3.7	Ideales Gas	55
1.3.8	Aufgaben	60
1.4	Kanonische Gesamtheit	64
1.4.1	Zustandssumme	65
1.4.2	Freie Energie	70

1.4.3 Fluktuationen	72
1.4.4 Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit	74
1.4.5 Aufgaben	77
1.5 Großkanonische Gesamtheit	83
1.5.1 Großkanonische Zustandssumme	84
1.5.2 Anschluss an die Thermodynamik	87
1.5.3 Teilchenfluktuationen	91
1.5.4 Aufgaben	94
Kontrollfragen	96

1.1 Vorbereitungen

1.1.1 Formulierung des Problems

Die in Bd. 4 des **Grundkurs: Theoretische Physik** besprochene **Thermodynamik** ist eine phänomenologische Theorie, die auf wenigen fundamentalen Postulaten (*Hauptsätzen*) basierend makroskopische Systeme im *Gleichgewicht* mithilfe weniger Variabler, wie zum Beispiel Druck, Volumen, Temperatur, Dichte, ..., beschreibt. Es handelt sich bei ihr jedoch keineswegs um eine abgeschlossene, vollständige Theorie. So konstatiert die Thermodynamik aufgrund empirischen Befunds, dass makroskopische Systeme aus dem Nicht-Gleichgewicht ins Gleichgewicht streben. Es fehlt ihr jedoch jede Möglichkeit, das irreversible Einstellen des Gleichgewichts nachzuvollziehen. Die in den Hauptsätzen zusammengefassten Erfahrungstatsachen bilden die Grundlage der Thermodynamik, werden aber durch sie nicht erklärt. Fundamentale Begriffe wie *Temperatur* und *Wärme* zählen gewissermaßen zum *Rüstzeug*, ihre Existenz muss aber postuliert (*Nullter Hauptsatz*) oder durch ein *gefühlsmäßiges Selbstverständnis* begründet werden. Die eigentliche *Rechtfertigung* der Thermodynamik bleibt der

- ▶ Statistischen Physik

vorbehalten. Die makroskopischen Systeme, auf die sich die Thermodynamik bezieht, bestehen aus sehr vielen Einzelgebilden (Atome, Moleküle, Cluster,...), deren Verhalten durch mikroskopische, klassische oder quantenmechanische Bewegungsgleichungen festgelegt ist. Es ist also, zumindest im Prinzip, denkbar, die Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik aus *mikroskopischen Daten* abzuleiten, und genau dies ist das Anliegen der Statistischen Physik. Wegen der unvorstellbar großen Zahl von Teilchen (typischerweise 10^{23} in einigen Kubikzentimetern eines Kristalls) ist allerdings an eine exakte Lösung nicht zu denken. Selbst wenn ein Super-Computer ausreichender Kapazität zur Verfügung stünde, woher sollte man z. B. die Information über den riesigen Satz der zur Lösung der Bewegungsgleichungen benötigten Anfangsbedingungen nehmen? Wer sollte die Riesenmenge an Einzeldaten mit vertretbarem Zeitaufwand auswerten können? Da also insbesondere die verfügbare *Ausgangsinformation* in jedem Fall unvollständig bleiben wird, ist der Versuch der **exakten** mikroskopischen Beschreibung von vornherein aufzugeben.

Nun wissen wir aber, dass es der Thermodynamik durchaus gelingt, mithilfe weniger Zahlenangaben wichtige makroskopische Vorgänge aus Gesetzmäßigkeiten herzuleiten, die makroskopisch widerspruchsfrei erscheinen. Vom mikroskopischen Standpunkt aus gesehen kann es sich dabei aber nur um *gemittelte Aussagen*, um *Wahrscheinlichkeitsaussagen* handeln. Von der atomaren Welt *versteht* die Thermodynamik schließlich nichts! Zur Erfüllung ihrer Zielsetzung, die in der mikroskopischen Begründung der Thermodynamik besteht, wird die Statistische Physik deshalb auch mikroskopische Bewegungsgleichungen (Differentialgleichungen) mit Elementen der Wahrscheinlichkeitstheorie verknüpfen

dürfen. Typische Resultate betreffen dann Mittelwerte, Häufigkeitsverteilungen, Schwankungen,... Nur in diesem Sinne kann die Statistische Physik trotz ungenügender mikroskopischer *Vorinformation* zu konkreten Aussagen kommen und ihrer Zielsetzung genügen. Oder anders ausgedrückt: Auch die Aussagen der Statistischen Physik sind nur *im Mittel* richtig, im Einzelfall sind durchaus Abweichungen zu erwarten. Die *Fluktuationen* um den *Mittelwert* sind aber ebenfalls berechenbar. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Beobachtung, dass, obwohl mit wachsender Teilchenzahl die *mikroskopische Unkenntnis* anwächst, die relativen Schwankungen in den Wahrscheinlichkeitsaussagen zu den makroskopischen Größen jedoch immer unbedeutender werden. Für gesicherte Aussagen benötigt die Statistische Physik deshalb das *asymptotisch große System*.

Sie kommt zusätzlich nicht ohne ein fundamentales Postulat aus, will sie konkret zu physikalischen Problemen unter Zuhilfenahme **statistischer** Methoden Stellung beziehen. Dieses Postulat betrifft ausschließlich **isiolierte Systeme**. Als ein solches hatten wir in Bd. 4 ein System definiert, das keinerlei Austausch von *Eigenschaften* und *Inhalten* mit der Umgebung betreibt. Zunächst einmal ist zu konstatieren, dass es *streng isolierte* Systeme gar nicht geben wird. Die Aussage, dass ein isoliertes System eine scharf definierte, konstante Energie habe, beinhaltet bereits eine gewisse Idealisierung und kann nur *makroskopisch richtig* sein. 1 cm^3 eines Kristalls enthält großenordnungsmäßig 10^{23} Atome, die zugehörige Oberfläche die noch immer unvorstellbar große Zahl von 10^{16} Atomen. Es wird sich nicht vermeiden lassen, dass diese Oberflächenatome mit Teilchen der umgebenden Gasatmosphäre wechselwirken. Jedoch ist der Bruchteil der Kristallatome, die in der Oberfläche sitzen und solchen Wechselwirkungen ausgesetzt sind, so verschwindend gering ($\approx 10^{-7}$), dass man das System *Kristall* makroskopisch durchaus als isoliert ansehen kann, mikroskopisch ist es dies streng genommen nicht. Man wird die Energie U eines *isolierten* Systems deshalb mit $E < U < E + \Delta$ angeben, wobei Δ eine *sehr kleine* Energie sein muss ($\Delta \ll E$). Ferner sind natürlich noch Volumen V und Teilchenzahl N als konstant anzusehen. – Unsere *Vorinformation* über das *isiolierte* System wird sich in der Regel auf die Größen E , Δ , V und N beschränken. Sie ist damit *unvollständig*, da es eine sehr große Zahl von Mikrozuständen geben wird, die mit diesen Randbedingungen *verträglich* sind. Man denke nur an ein Gas mit N Teilchen im Volumen V , bei dem es bezüglich der Energie E z. B. überhaupt nicht auf die räumliche Verteilung der Teilchen ankommt. Wir wissen nicht, in welchem dieser *denkbaren* Mikrozustände sich das System nun tatsächlich befindet. Das für die Statistische Physik fundamentale

- ▶ Postulat der gleichen „*a priori*“-Wahrscheinlichkeiten

besagt nun, dass sich das System in jedem dieser *denkbaren* Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit aufhält. Diese Hypothese ist nicht beweisbar. Sie bezieht ihre Rechtfertigung erst im Nachhinein („*a posteriori*“) aus dem widerspruchsfreien Vergleich der *statistischen Resultate* mit dem empirischen Befund. Allerdings ist es wohl auch die einzige *plausible* Annahme, jede andere wäre mit dem Ruch der *Willkür* behaftet.

1.1 Vorbereitungen

Betrachten wir noch einmal von einer anderen Warte aus die obige Schlussfolgerung, dass Statistische Physik, und damit auch Thermodynamik, nur für *asymptotisch große* Systeme sinnvoll sein kann. Machen wir uns dazu einige Gedanken über den für die Thermodynamik so wichtigen Begriff des *Gleichgewichts*, und zwar wieder am Beispiel des *isolierten* Systems. Wenn dieses sich gemäß *makroskopischer Kriterien* im Gleichgewicht befindet, d. h. sich seine makroskopischen Observablen zeitlich nicht mehr ändern, dann bedeutet das keineswegs, dass dies auch mikroskopisch gälte. Von *zeitlicher Konstanz* kann in der *Mikrowelt* bei bestem Wissen nicht die Rede sein, wenn man z. B. an die rasche Bewegung von Gasmolekülen denkt. Aber wie manifestiert sich denn nun mikroskopisch der Gleichgewichtszustand und insbesondere die irreversible Entwicklung eines Systems in denselben? Da scheinen wir an einer entscheidenden Fragestellung der Statistischen Physik angelangt zu sein. Sie wird erklären müssen, wie die empirisch eindeutig belegte *Irreversibilität* makroskopischer Systeme zu verstehen ist, obwohl doch alle mikroskopischen Bewegungsgleichungen zeitumkehrbar und damit *reversibel* sind. Offensichtlich macht der Begriff *Gleichgewicht* mikroskopisch überhaupt keinen Sinn. Wir können das Dilemma vorläufig nur durch die Vermutung lösen, dass die makroskopische Beschreibung der phänomenologischen Thermodynamik und die exakte mikroskopische Analyse deutlich gegeneinander abgegrenzt werden müssen. Wir werden in den folgenden Kapiteln in der Tat erfahren, dass im Fall sehr großer Systeme ($N \rightarrow \infty$) gewisse Observable, die wir dann als *makroskopisch* bezeichnen werden, anderen Gesetzmäßigkeiten genügen, mit denen *irreversibles Streben ins Gleichgewicht* zugelassen und erklärbar wird, als *mikroskopische Observable*, mit denen *Gleichgewicht* nicht zu definieren ist. Obwohl also das *endliche* System und das *asymptotische* System ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V \rightarrow \text{const}$) mikroskopisch exakt denselben Gesetzen der Mechanik oder Quantenmechanik unterliegen, führt erst die ungeheure Zahl von Freiheitsgraden des *asymptotischen* Systems zu den speziellen *Verhaltensregeln*, die die *Thermodynamik* ausmachen. Die mikroskopische Begründung der in diesem Sinn *asymptotischen Korrektheit* der Thermodynamik wird im Rahmen der Statistischen Physik vollzogen. Das beinhaltet insbesondere eine *mikroskopisch-mechanische* Begründung der Fundamentalgrößen *Temperatur* und *Entropie*, mit denen sich die Grundrelationen der Thermodynamik als **beweisbare** Aussagen formulieren lassen. Das bedeutet andererseits aber auch, dass Thermodynamik auf Systeme mit wenigen Teilchen **nicht** anwendbar sein wird.

Man unterscheidet **Klassische Statistische Physik** und **Quantenstatistik**, je nachdem, ob die mikroskopischen Bewegungsgleichungen der Klassischen Mechanik oder der Quantenmechanik entnommen sind. Es ist zunächst einmal eine interessante Tatsache, dass die allgemeinen Regeln und Zusammenhänge der phänomenologischen Thermodynamik, die wir mit der Statistischen Physik begründen werden, unabhängig davon sind, ob wir sie klassisch oder quantenmechanisch ableiten. Wir haben die Thermodynamik in diesem Grundkurs deshalb bereits in Bd. 4, also vor der Quantenmechanik, besprechen können, ohne irgendwelche Einschränkungen in Kauf nehmen zu müssen. Diese Feststellung bezieht sich natürlich nur auf die **allgemeinen** Gesetzmäßigkeiten. Es ist klar, dass spezielle

Abb. 1.1 Klassisches ideales Gas (Teilchenzahl N) in einem isolierten Behälter (Volumen V) mit teilchen-durchlässiger Wand

(I)	$N = N_1 + N_2$
	$V = V_1 + V_2$
V_1, N_1	V_2, N_2

Formen zum Beispiel der Zustandsgleichungen, und damit auch explizite Abhängigkeiten der thermodynamischen Potentiale von ihren *natürlichen Variablen* sehr wohl unterschiedlich sein können, je nachdem, ob wir sie im Rahmen der Klassischen Mechanik oder der Quantenmechanik begründen. Wir wollen uns in diesem ersten Kapitel zunächst mit der **Klassischen Statistik** befassen, um uns von Kap. 2 an dann ausschließlich der übergeordneten **Quantenstatistik** zu widmen.

Man muss Statistische Physik aufteilen in eine *Theorie der Gleichgewichtszustände* und eine solche der *Nichtgleichgewichtsprozesse*. Im ersten Fall geht es um Größen, die nicht zeitabhängig sind (Wahrscheinlichkeiten, Verteilungen, Mittelwerte,...), im zweiten um solche mit Zeitabhängigkeiten. Die umfassendere, allerdings auch außerordentlich komplizierte *Statistische Nichtgleichgewichts-Physik* übersteigt den Rahmen dieses Grundkurses und wird allenfalls in Form von Randbemerkungen gestreift.

1.1.2 Einfaches Modellsystem

Wir wollen uns mithilfe eines sehr einfachen, abstrakten Modellsystems ein wenig in die im vorigen Kapitel angedeutete Problematik einstimmen und dabei insbesondere eine gewisse Vorstellung davon gewinnen, wie die große Zahl der Freiheitsgrade (große Teilchenzahl) makroskopischer Systeme zu außergewöhnlichen Effekten führen kann. Wir werden auch bei späteren Begründungen hin und wieder zur *Anschauungshilfe* dieses Modellsystem benutzen, zum Beispiel wenn wir in Abschn. 1.3.2 die fundamentalen Größen *Entropie* und *Temperatur* im Rahmen der Statistischen Physik besprechen. In einem **isolierten** Behälter des Volumens V sollen sich N Teilchen eines klassischen idealen Gases befinden. Der Behälter bestehe aus zwei Kammern (I) und (II) mit den Volumina V_1 und V_2 . Wir stellen uns vor, dass die Gasteilchen die Kammern beliebig wechseln können, wobei aber eine bestimmte Teilcheneigenschaft A in (I) den Wert a_1 und in (II) den Wert a_2 haben möge. Das kann man sich z. B. durch irgendwelche elektrischen oder magnetischen Felder realisiert denken. Einzelheiten dieser Realisierungen spielen allerdings für das Folgende keine Rolle. Außerdem ist es für unsere Zwecke hier ausreichend zu wissen, dass sich ein bestimmtes Teilchen in Kammer (I) bzw. in Kammer (II) aufhält. Der spezielle Ort innerhalb der jeweiligen Kammer sei dagegen unbedeutend. Da für jedes der N Teilchen gilt, dass es sich entweder in (I) oder in (II) befindet, lassen sich in diesem Sinne

$$2^N \text{ verschiedene Zustände}$$

1.1 Vorbereitungen

des Gesamtsystems konstruieren. Auf der anderen Seite kann die Observable A für das Gesamtsystem ($N + 1$) Werte annehmen, nämlich:

$$Na_1, \quad (N - 1)a_1 + a_2, \quad (N - 2)a_1 + 2a_2, \dots, \quad a_1 + (N - 1)a_2, \quad Na_2.$$

Der Messwert

$$N_1 a_1 + N_2 a_2 = N_1 a_1 + (N - N_1) a_2$$

wird mit Ausnahme von $N_1 = 0$ und $N_2 = N$ hoch-entartet sein, da es nur darauf ankommt, dass N_1 Teilchen in Kammer (I) und N_2 Teilchen in Kammer (II) sind, nicht jedoch darauf, welche individuellen Teilchen dies jeweils sind. Es gibt

$$\Gamma_N(N_1) = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \quad (1.1)$$

verschiedene Möglichkeiten, von N Teilchen N_1 in (I) und $N_2 = N - N_1$ in (II) unterzu-bringen. Entsprechend hoch ist der Entartungsgrad des obigen Messwerts. Wir machen die Probe:

$$\sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} 1^{N_1} 1^{N-N_1} = (1+1)^N = 2^N.$$

Es sind also in der Tat alle Zustände erfasst. Wir nennen die Wahrscheinlichkeiten dafür, dass sich ein bestimmtes Teilchen in V_1 bzw. V_2 aufhält, p_1 bzw. p_2 . Diese sind natürlich für alle Teilchen gleich und leicht angebar:

$$p_1 = \frac{V_1}{V}; \quad p_2 = \frac{V_2}{V} = 1 - p_1. \quad (1.2)$$

Greifen wir nun N_1 bestimmte Teilchen heraus und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, dass sich diese in V_1 , alle anderen $N_2 = N - N_1$ in V_2 befinden, so ergibt sich

$$p_1^{N_1} p_2^{N_2}.$$

Wenn es *nur* um die **Wahrscheinlichkeit** $w_N(N_1)$ geht, dass *überhaupt* N_1 bzw. N_2 Teilchen in V_1 bzw. V_2 sind, dann haben wir diesen Ausdruck mit der Zahl der Realisierungsmög-lichkeiten (1.1) zu multiplizieren:

$$w_N(N_1) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} p_1^{N_1} p_2^{N-N_1}. \quad (1.3)$$

Wir überprüfen die Normierung:

$$\sum_{N_1=0}^N w_N(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} p_1^{N_1} p_2^{N-N_1} = (p_1 + p_2)^N = 1^N = 1.$$

Da hierbei der Binomialsatz benutzt wird, nennt man (1.3) eine **Binomialverteilung**.

Wir bekommen den *Mittelwert* $\langle N_1 \rangle$ der Teilchenzahl in V_1 dadurch, dass wir jede Zahl N_1 mit ihrer Wahrscheinlichkeit $w_N(N_1)$ multiplizieren und aufsummieren:

$$\langle N_1 \rangle = \sum_{N_1=0}^N N_1 w_N(N_1) . \quad (1.4)$$

Analog berechnet sich der Mittelwert des Teilchenzahlquadrats,

$$\langle N_1^2 \rangle = \sum_{N_1=0}^n N_1^2 w_N(N_1) ,$$

und damit die *mittlere quadratische Schwankung*:

$$\overline{\Delta N_1} \equiv \sqrt{\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2} = \sqrt{\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle} . \quad (1.5)$$

Für die Binomialverteilung (1.3) findet man:

$$\langle N_1 \rangle = N p_1 ; \quad \overline{\Delta N_1} = \sqrt{N p_1 (1 - p_1)} . \quad (1.6)$$

Die explizite Ableitung dieser Ausdrücke soll als Aufgabe 1.1.1 durchgeführt werden.

Das Maximum der Verteilung $w_N(N_1)$ definiert die *wahrscheinlichste* Teilchenzahl \widehat{N}_1 . Zu ihrer Berechnung ist es bequemer, den Logarithmus von w_N zu untersuchen, der natürlich an derselben Stelle maximal wird:

$$\ln w_N(N_1) \Big|_{N_1=\widehat{N}_1} \stackrel{!}{=} \text{Maximum} .$$

Dabei können wir von der außerordentlich nützlichen **Stirling-Formel**,

$$N! = \sqrt{2\pi N} N^N \exp\left(-N + \frac{1}{12N} + \dots\right) , \quad (1.7)$$

Gebrauch machen, deren Ableitung in vielen Lehrbüchern der Höheren Mathematik angeboten wird. Für sehr große N lässt (1.7) die einfache Abschätzung

$$\ln N! \approx N (\ln N - 1) \quad (1.8)$$

zu (Aufgabe 1.1.2), die allerdings nur für den Logarithmus gut ist, für den man Terme der Größenordnung $\ln N$ getrost gegen N vernachlässigen kann. (Beispiel: $N =$

1.1 Vorbereitungen

$10^{10} \implies \ln N = 10 \cdot \ln 10 = 10 \cdot 1,370 = 13,70 \ll N$. Es gilt also in guter Näherung für $N, N_1, N_2 \gg 1$:

$$\begin{aligned}\ln w_N(N_1) &\approx \\ &\approx N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 + N_1 \ln p_1 + N_2 \ln p_2 \\ &= N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N-N_1) \ln(N-N_1) + N_1 \ln p_1 + (N-N_1) \ln p_2.\end{aligned}$$

Wir fassen N_1 näherungsweise als kontinuierliche Variable auf und nutzen die Extremwertbedingung aus:

$$\begin{aligned}\frac{d \ln w_N}{d N_1} \Bigg|_{\widehat{N}_1} &\stackrel{!}{=} 0 = -\ln \widehat{N}_1 - 1 + \ln(N - \widehat{N}_1) + 1 + \ln p_1 - \ln p_2 \\ \iff \ln \frac{\widehat{N}_1}{N - \widehat{N}_1} &\stackrel{!}{=} \ln \frac{p_1}{p_2}.\end{aligned}$$

Für die Binomialverteilung (1.3) ist also der *wahrscheinlichste* mit dem *mittleren* Teilchenzahlwert identisch:

$$\widehat{N}_1 = N p_1 = \langle N_1 \rangle. \quad (1.9)$$

Wegen

$$\frac{d^2}{d N_1^2} \ln w_N \Bigg|_{\widehat{N}_1} = -\frac{1}{\widehat{N}_1} - \frac{1}{N - \widehat{N}_1} < 0$$

wird w_N an der Stelle $N_1 = \widehat{N}_1$ in der Tat **maximal**.

Auf die für unsere Überlegungen entscheidende Eigenschaft des Modellsystems stoßen wir, wenn wir uns den Verlauf der Binomialverteilung in der Nähe des Maximums etwas genauer anschauen. Es wird sich herausstellen, dass $w_N(N_1)$ dort eine extrem scharfe Spitze besitzt.

Mit x sei im Folgenden die Abweichung der Teilchenzahl N_1 von ihrem wahrscheinlichsten Wert \widehat{N}_1 gemeint:

$$N_1 = \widehat{N}_1 + x; \quad N_2 = N - \widehat{N}_1 - x; \quad 1 \ll x \ll \widehat{N}_1.$$

Dies setzen wir in (1.3) ein und diskutieren nacheinander die einzelnen Terme:

$$\begin{aligned}N_1! &= \widehat{N}_1! (\widehat{N}_1 + 1) \cdots (\widehat{N}_1 + x), \\ (N-N_1)! &= (N-\widehat{N}_1)! [(\widehat{N}_1)(\widehat{N}_1 - 1) \cdots (\widehat{N}_1 - x + 1)]^{-1}.\end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\ln N_1! = \ln \widehat{N}_1! + \sum_{y=1}^x \ln(\widehat{N}_1 + y) ,$$

$$\ln(N - N_1)! = \ln(N - \widehat{N}_1)! - \sum_{y=1}^x \ln(N - \widehat{N}_1 - y + 1) .$$

Im letzten Term können wir getrost die 1 gegen $N - \widehat{N}_1$ vernachlässigen:

$$\ln[N_1!(N - N_1)!] = \ln[\widehat{N}_1!(N - \widehat{N}_1)!] + \sum_{y=1}^x \ln \frac{\widehat{N}_1 + y}{N - \widehat{N}_1 - y} .$$

Für den Logarithmus des letzten Summanden lässt sich wegen $\ln(1 \pm z) \approx \pm z$ für $z \ll 1$ die folgende Abschätzung verwenden:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\widehat{N}_1 + y}{N - \widehat{N}_1 - y} &= \ln \frac{\widehat{N}_1}{N - \widehat{N}_1} + \ln \frac{1 + \frac{y}{\widehat{N}_1}}{1 - \frac{y}{N - \widehat{N}_1}} \\ &\stackrel{(1.9)}{\approx} \ln \frac{p_1}{p_2} + y \left(\frac{1}{\widehat{N}_1} + \frac{1}{N - \widehat{N}_1} \right) = \ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{y}{N p_1 (1 - p_1)} . \end{aligned}$$

Setzen wir dies in die obige Summe ein, so bleibt:

$$\ln[N_1!(N - N_1)!] \approx \ln[\widehat{N}_1!(N - \widehat{N}_1)!] + x \ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{1/2 x(x+1)}{N p_1 (1 - p_1)} .$$

Nach (1.3) gilt dann für N_1 nahe bei \widehat{N}_1 :

$$\begin{aligned} \ln w_N(N_1) &\approx \ln N! - \left\{ \ln(\widehat{N}_1!(N - \widehat{N}_1)!) + x \ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{x(x+1)}{2N p_1 (1 - p_1)} \right\} \\ &\quad + (\widehat{N}_1 + x) \ln p_1 + (N - \widehat{N}_1 - x) \ln p_2 \\ &= \ln w_N(\widehat{N}_1) - \frac{x(x+1)}{2N p_1 (1 - p_1)} . \end{aligned}$$

Wir vernachlässigen noch die 1 gegen x und erkennen dann, dass für die hier angenommenen großen Teilchenzahlen die Binomialverteilung (1.3) zumindest in der Nähe ihres Maximums eine *Gauß-Glocke* darstellt:

$$w_N(N_1) \approx w_N(\widehat{N}_1) \exp\left(-\frac{(N_1 - \widehat{N}_1)^2}{2N p_1 (1 - p_1)}\right) . \quad (1.10)$$

1.1 Vorbereitungen

Der Maximalwert $w_N(\widehat{N}_1)$ ergibt sich direkt durch Einsetzen von $\widehat{N}_1 = Np_1$ in die Definition (1.3). Manchmal ist es allerdings zweckmäßiger, den Koeffizienten der Exponentialfunktion in (1.10) durch die Normierungsbedingung

$$\sum_{N_1} w_N(N_1) = 1$$

festzulegen. Ersetzen wir die Summe durch ein Integral, wobei wir die Integrationsgrenzen für $x = N_1 - \widehat{N}_1$ ohne nennenswerten Fehler zu $\pm\infty$ annehmen können, so ergibt sich mit dem Standardintegral,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

ein alternativer Ausdruck für $w_N(N_1)$,

$$w_N(N_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N p_1 (1-p_1)}} \exp\left(-\frac{(N_1 - \widehat{N}_1)^2}{2N p_1 (1-p_1)}\right), \quad (1.11)$$

der die exakte Formel (1.3) zwar nicht ganz so gut approximiert wie (1.10), dafür aber passend normiert ist. Beide Approximationen, (1.10) und (1.11), heißen **Gauß-Verteilungen** und zeigen gleichermaßen das für uns hier Wesentliche.

Die Gauß-Verteilung konzentriert sich symmetrisch um das Maximum $N_1 = \widehat{N}_1$. Sinnvollerweise definiert man als *Breite* der Verteilung den Abstand zwischen \widehat{N}_1 und den N_1 -Werten, bei denen w_N auf den e-ten Teil des Maximalwertes abgefallen ist:

$$|\Delta N_1|_{-1} = \sqrt{2N p_1 (1-p_1)}.$$

Das ist zwar, absolut gesehen, für die uns interessierenden makroskopischen Systeme eine sehr große Zahl, bezogen auf das gesamte Wertebereich $0 \leq N_1 \leq N$,

$$\frac{|\Delta N_1|_{-1}}{N} = \sqrt{\frac{2p_1(1-p_1)}{N}}, \quad (1.12)$$

aber verschwindend gering.

Beispiel

$$p_1 = \frac{1}{2}; \quad N = \frac{1}{2} \cdot 10^{22} \implies |\Delta N_1|_{-1} = \frac{1}{2} 10^{11},$$

$$\frac{|\Delta N_1|_{-1}}{N} = 10^{-11}.$$

$|\Delta N_1|_{-1}/N$ ist ein Maß für die **relative Breite** der Gauß-Verteilung. Die Verteilung besitzt eine außerordentlich scharfe Spitze bei dem wahrscheinlichsten Wert \widehat{N}_1 . Das ist nun aber der entscheidende Punkt für das *Funktionieren* der Statistischen Physik. Bei der makroskopischen Messung der Observablen A kommt es nicht auf die tatsächlichen Teilchenzahlen in den Kammern (I) und (II) an, sondern nur darauf, mit welcher *relativen Genauigkeit* der makroskopische Messwert angegeben werden kann. Die *relative Abweichung* des Messwertes von

$$\widehat{N}_1 a_1 + (N - \widehat{N}_1) a_2$$

ist durch (1.12) gegeben und damit im *asymptotisch großen* System faktisch Null. Obwohl also die mikroskopische Unsicherheit mit wachsender Teilchenzahl zunimmt, wird die relative Genauigkeit der Messung immer besser. In diesem Sinne wird man bei makroskopischen Systemen im Rahmen der Statistischen Physik von **bestimmten** Werten der Observablen reden dürfen. Sie liegen *fast schwankungsfrei* fest.

Betrachten wir zum Schluss noch einmal das obige Zahlenbeispiel. Mit welcher Wahrscheinlichkeit wird ein Messwert beobachtet, der nur um

$$\frac{N_1 - \widehat{N}_1}{N} = 10^{-10},$$

also extrem geringfügig, vom wahrscheinlichsten Wert abweicht? Nach (1.10) finden wir eine mit

$$\frac{w_N(N_1)}{w_N(\widehat{N}_1)} = e^{-100}$$

bereits auf den e^{100} -sten Teil abgefallene Wahrscheinlichkeit. Die **Gesamtwahrscheinlichkeit**, bei einer Messung einen Wert außerhalb des Intervalls

$$-10^{-10} \leq \frac{N_1 - \widehat{N}_1}{N} \leq +10^{-10}$$

zu erhalten, beträgt

$$1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-100}^{+100} e^{-t^2} dt < 10^{-4000}$$

und ist damit unvorstellbar klein. – Nehmen wir einmal an, ein Gasteilchen würde 10^{10} -mal pro Sekunde die Kammer wechseln. Dies bedeutet $10^{10} \cdot 10^{22} = 10^{32}$ Wechsel des Mikrozustandes pro Sekunde. Demnach müssten wir $10^{-32} \cdot e^{100} \text{ s} \approx 10^{-32} \cdot 10^{44} \text{ s} = 10^{12} \text{ s}$ warten, um eine relative Messwertabweichung der Größenordnung 10^{-10} zu erhalten. Dies entspricht etwa dem 100 bis 1000fachen eines menschlichen Lebensalters. Wir können also getrost davon ausgehen, dieses Ereignis **nie** zu beobachten.

Es versteht sich von selbst, dass die präsentierten Abschätzungen nur für *asymptotisch große* Teilchenzahlen gültig sind. Bei kleinen Zahlen werden die Abweichungen beträchtlich.

1.1 Vorbereitungen

1.1.3 Aufgaben

Aufgabe 1.1.1

Betrachten Sie die *Binomialverteilung* (1.3)!

1. Berechnen Sie die Mittelwerte

$$\langle N_1 \rangle = \sum_{N_1=0}^n N_1 w_N(N_1),$$

$$\langle N_1^2 \rangle = \sum_{N_1=0}^n N_1^2 w_N(N_1)$$

und damit die mittlere quadratische Schwankung:

$$\overline{\Delta N_1} = \sqrt{\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2}.$$

Was folgt für die *relative Schwankung* $\overline{\Delta N_1}/\langle N_1 \rangle$ in der Grenze $N \rightarrow \infty$?

2. Es seien $p_1 = p_2 = 1/2$. Berechnen Sie $w_N(N_1)$ explizit für $N = 4$.
3. Es seien $p_1 = p_2 = 1/2$ und $N = 10^{23}$. Wie groß sind $\langle N_1 \rangle$, $\overline{\Delta N_1}$, $\overline{\Delta N_1}/\langle N_1 \rangle$? Geben Sie die Wahrscheinlichkeit dafür an, alle Teilchen im Volumen V_1 anzutreffen ($N_1 = N$, $N_2 = 0$).

Aufgabe 1.1.2

Außerordentlich nützlich für die Statistische Physik ist die *Stirling-Formel* (1.7). Finden Sie eine einfache Begründung für die Abschätzung

$$\ln m! \approx m \ln m - m \quad (m \in \mathbb{N}, \quad m \gg 1).$$

Aufgabe 1.1.3

Zeigen Sie, dass für $p_1 \ll 1$, $N_1 \ll N$ die Binomialverteilung (1.3) in eine *Poisson-Verteilung*

$$w_N(N_1) = \frac{\langle N_1 \rangle^{N_1}}{N_1!} \exp(-\langle N_1 \rangle)$$

übergeht.

Aufgabe 1.1.4

Ein Buch von 500 Seiten enthalte 500 Druckfehler, die dem Setzer in völlig statistischer Weise unterlaufen sind. Berechnen Sie mit der *Poisson-Verteilung* (Aufgabe 1.1.3) die Wahrscheinlichkeit, dass eine Seite

1. keinen Fehler,
2. mindestens drei Fehler

enthält.

Aufgabe 1.1.5

1. N gleichartige, aber nummerierte Kugeln können beliebig über N Schachteln, davon k rote und $N - k$ blaue, verteilt werden. Jede Schachtel kann gerade eine Kugel aufnehmen. Wie groß ist bei einer willkürlichen Verteilung der Kugel auf die Schachteln die Wahrscheinlichkeit, dass k vorbestimmte Kugeln gerade die k roten Schachteln besetzen?
2. Wir greifen wieder k Kugeln heraus und suchen nun die Wahrscheinlichkeit, dass sich bei einer willkürlichen Verteilung $k' < k$ Kugeln in roten Schachteln und die anderen $k - k'$ in den blauen Schachteln befinden.
3. Benutzen Sie die Ergebnisse aus Teil 2, um die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, beim Lotto (6 aus 49) sechs (fünf, vier, drei) Richtige zu tippen.

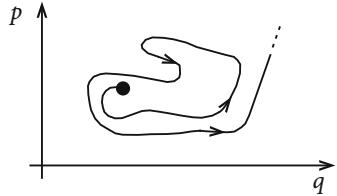
Aufgabe 1.1.6

Ein System bestehe aus $N = 4$ Teilchen. Die *Vorinformation* sei dergestalt, dass für jedes Teilchen zwei Zustände a und b *denkbar* sind. Es seien n_a und n_b die Zahlen der Teilchen in den Zuständen a und b .

1. Zählen Sie die möglichen Verteilungen (n_a, n_b) auf.
2. Geben Sie explizit alle *denkbaren* Zustände des Systems an, die zu den einzelnen Verteilungen (n_a, n_b) gehören.
3. Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeiten der Verteilungen (n_a, n_b) .

1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Abb. 1.2 Phasentrajektorie im zweidimensionalem Phasenraum



1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

1.2.1 Zustand, Phasenraum, Zeitmittel

Das uns interessierende System, von dem wir für die folgenden Überlegungen annehmen wollen, dass es **isoliert** sei, besitze s Freiheitsgrade. Zu seiner Beschreibung benötigen wir deshalb eine gleich große Zahl von *generalisierten Koordinaten* (s. Abschn. 1.1, Bd. 2),

$$\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_s) ,$$

mit den zugehörigen *generalisierten Impulsen*:

$$\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_s) .$$

Die generalisierten Koordinaten und Impulse spannen in Form kartesischer Achsen den so genannten *Phasenraum* auf (s. Abschn. 2.4.1, Bd. 2). Dieser wird in der Statistischen Physik bisweilen auch Γ -Raum genannt. Als gleichberechtigte, unabhängige Variable lassen sich Impulse und Koordinaten zu einer *Phase* bzw. einem *Phasenvektor* zusammenfassen:

$$\boldsymbol{\pi} = (\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{2s}) \equiv (q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) .$$

Jeder Mikrozustand des Systems entspricht dann einem ganz bestimmten Phasenpunkt $\boldsymbol{\pi}$ des Phasenraums. Im Rahmen der Klassischen Mechanik ist der Systemzustand durch die Phase $\boldsymbol{\pi}$ vollständig definiert. Als *Phasenbahn* oder *Phasentrajektorie* bezeichnet man die Menge aller Phasenpunkte $\boldsymbol{\pi} \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{p})$, die das System im Laufe der Zeit besetzt. Bei gegebenen Anfangsbedingungen

$$\boldsymbol{\pi}(t=0) = (\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0))$$

sind diese Phasenpunkte $\boldsymbol{\pi}(t)$ eindeutig mit den *Hamilton'schen Bewegungsgleichungen* ((2.11), (2.12), Bd. 2),

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} ; \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} ; \quad i = 1, \dots, s \quad (1.13)$$

berechenbar, falls die *Hamilton-Funktion*,

$$H = H(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$$

bekannt ist. Für ein isoliertes, konservatives System kann H nicht explizit zeitabhängig sein. Liegen zudem, wenn überhaupt, *holonom-skleronome Zwangsbedingungen* ((1.3), Bd. 2) vor, so ist H mit der Gesamtenergie E des Systems identisch:

$$H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv E . \quad (1.14)$$

Bei den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (1.13) handelt es sich um Differentialgleichungen erster Ordnung mit infolgedessen eindeutigen Lösungen. Die Trajektorie schneidet sich deshalb nie oder stellt eine einfach geschlossene Kurve dar. Ferner ist sie an die durch (1.14) definierte, $(2s - 1)$ dimensionale Hyperfläche (*Energiefläche*) des Phasenraums gebunden. Bekanntlich (Abschn. 2.4.1, Bd. 2) stellt die Trajektorie des linearen harmonischen Oszillators in dessen zweidimensionalem Phasenraum eine Ellipse mit durch die Energie E bestimmten Halbachsen dar. Da der Zustand des Systems durch $\boldsymbol{\pi}(t)$ eindeutig bestimmt ist, lässt sich natürlich auch jede am System messbare Größe (*Observable*) der Klassischen Mechanik als Phasenraumfunktion formulieren:

$$F = F(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = F(\boldsymbol{\pi}, t) . \quad (1.15)$$

Diese erfüllt die Bewegungsgleichung ((2.105), Bd. 2):

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t} . \quad (1.16)$$

Dabei ist mit $\{\dots, \dots\}$ die *Poisson-Klammer* ((2.104), Bd. 2) gemeint:

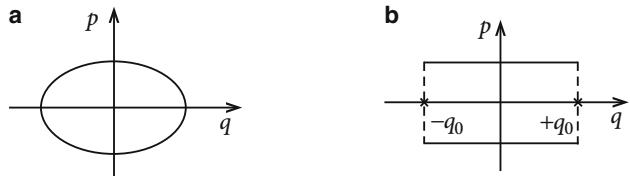
$$\{F, H\} = \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial F}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial F}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) . \quad (1.17)$$

Die Klammer besitzt eine Reihe von bemerkenswerten Eigenschaften, z. B. die, dass ihr Wert nicht von dem speziellen Satz *kanonisch konjugierter* Koordinaten und Impulse abhängt. (\mathbf{Q}, \mathbf{P}) sind genau dann so wie (\mathbf{q}, \mathbf{p}) kanonisch konjugiert, wenn für sie nach Einsetzen von $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ und $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ in die Hamilton-Funktion $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ Bewegungsgleichungen der Form (1.13) gültig sind. Weitere wichtige Eigenschaften der Poisson-Klammer sind in Abschn. 2.4 von Bd. 2 besprochen worden.

Die strenge Lösung der Bewegungsgleichung (1.16) ist aus den in Abschn. 1.1.1 diskutierten Gründen für die makroskopischen Systeme der Statistischen Physik ausgeschlossen. In einem isolierten System wird die Observable F nicht explizit von der Zeit abhängen, jedoch ändert das System im Laufe der Zeit seine Position im Phasenraum ($\boldsymbol{\pi} = \boldsymbol{\pi}(t)$). Damit ändern sich natürlich auch die Werte von F zeitlich. Diese Zeitabhängigkeit detailliert

1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Abb. 1.3 **a** Phasenpjektorie des linearen harmonischen Oszillators, **b** Phasenpjektorie für die Teilchenbewegung im Potentialkasten mit ideal reflektierenden Wänden



zu berechnen, ist, wie erwähnt, unmöglich, vielleicht aber auch gar nicht unbedingt vonnöten, wenn man bedenkt, dass ja auch jedes Experiment eine endliche Zeit dauert. Der experimentelle Messwert ist also bereits ein *Mittelwert*. Dinge, die prinzipiell(!) nicht gemessen werden können, sind genau genommen auch für die Theorie nicht interessant. Von Bedeutung ist deshalb von vornherein nur die Bestimmung des **Zeitmittels**:

$$\bar{F}^{t_0} = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} F(\mathbf{q}, \mathbf{p}) dt. \quad (1.18)$$

Bei endlichem t_0 wird dieses allerdings von den Anfangsbedingungen abhängen. Damit ist auch \bar{F}^{t_0} nicht bestimmbar, da uns die vollständige *Vorinformation* über das betrachtete System fehlt. Wir **postulieren** deshalb, dass wenigstens der Grenzwert

$$\bar{F} = \lim_{t_0 \rightarrow \infty} \bar{F}^{t_0} \quad (1.19)$$

existiert und **unabhängig** von den Anfangsbedingungen ist. Wir werden noch erkennen, dass die Gültigkeit dieses Postulats grundlegend für die Statistische Physik ist. Die Aussage des Postulats erscheint auch durchaus plausibel, ist aber dennoch keineswegs selbstverständlich. Ein strenger mathematischer Beweis liegt bislang nicht vor. Es handelt sich um eine spezielle Formulierung der **Quasiergodenhypothese** (P. und T. Ehrenfest, 1911):

Die im Phasenraum an die $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})=E$ -Hyperfläche gebundene Phasenpjektorie kommt im Laufe der Zeit jedem Punkt dieser Fläche beliebig nahe!

Lege ich auf der $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})=E$ -Hyperfläche um einen Phasenpunkt $\pi = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ einen Raster $\Delta^s q \Delta^s p$, so lässt sich gemäß dieser Hypothese stets eine endliche, sicher von der Größe des Rasters mitbestimmte Zeit t_0 angeben, innerhalb derer die Trajektorie den Raster mindestens einmal durchlaufen hat. – So plausibel diese Hypothese auch erscheinen mag, sie ist nicht beweisbar. Ja, es sind durchaus auch Gegenbeispiele (*nichtergodische Systeme*) bekannt, die jedoch so speziell sind, dass wir von ihnen hier absehen wollen.

Wir können nun, wie in Abb. 1.4 angedeutet, den Phasenraum in *Volumenelemente* $\Delta^s q \Delta^s p$ zerlegen und schlicht abzählen, wie häufig die System-Trajektorie innerhalb der Zeit t_0 die einzelnen Elemente durchquert hat (s. Abb. 1.5). Das lässt sich über eine

Abb. 1.4 Rasterung des zweidimensionalen Phasenraums

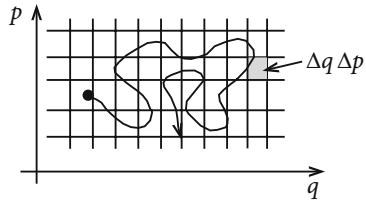
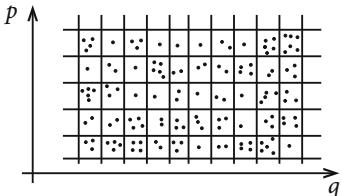


Abb. 1.5 Veranschaulichung der Dichteverteilungsfunktion



Dichteverteilungsfunktion

$$\bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0)$$

in dem Sinne ausdrücken, dass

$$\bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0) \Delta^s q \Delta^s p$$

die Häufigkeit angibt, mit der die Trajektorie das *Volumenelement* $\Delta^s q \Delta^s p$ um den Phasenpunkt (\mathbf{q}, \mathbf{p}) in der Zeit t_0 passiert hat. Die tatsächliche Zahl der Ereignisse hängt natürlich von t_0 ab und wird mit t_0 über alle Grenzen wachsen. Es empfiehlt sich deshalb, die Dichteverteilung zu normieren, wobei wir gleichzeitig das Phasenraumvolumenelement infinitesimal klein werden lassen ($\Delta^s q \Delta^s p \rightarrow d^s q d^s p$):

$$\bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0) = \frac{\bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0)}{\iint d^s q d^s p \bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0)}. \quad (1.20)$$

Ist t_0 hinreichend groß, so wird $\bar{\rho}$ in guter Näherung eine kontinuierliche Phasenraumfunktion darstellen, und

$$\bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0) d^s q d^s p$$

kann als die Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, zu einem gegebenen Zeitpunkt zwischen 0 und t_0 das System im *Volumenelement* $d^s q d^s p$ bei (\mathbf{q}, \mathbf{p}) anzutreffen. Sobald sich das System im Element $d^s q d^s p$ um (\mathbf{q}, \mathbf{p}) aufhält, nimmt die Observable F den Wert $F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ an. Ihr zeitlicher Mittelwert (1.18) lässt sich damit auch durch die Verteilungsfunktion ausdrücken, da es bei der Mittelwertbildung ja nicht darauf ankommt, zu welchem konkreten Zeitpunkt des Intervalls $[0, t_0]$ die Observable F einen bestimmten Wert angenommen hat:

$$\bar{F}^{t_0} = \iint d^s q d^s p \bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0) F(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (1.21)$$

1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Bei dieser Darstellung handelt es sich natürlich nach wie vor um ein *Zeitmittel*, da sich $\bar{\rho}$ aus dem zeitlichen Verhalten der Systemtrajektorie ergibt. Sie liefert aber bereits einen deutlichen Hinweis auf das auf Boltzmann und Gibbs zurückgehende, für die Statistische Physik grundlegende Konzept der *Statistischen Ensemble*, von dem im nächsten Abschnitt die Rede sein wird.

Die Quasiergodenhypothese (1.19) fordert nun, dass für $t_0 \rightarrow \infty$ die Verteilungsfunktion makroskopischer Systeme ($s \rightarrow \infty$) von den Anfangsbedingungen unabhängig wird:

$$\lim_{t_0 \rightarrow \infty} \bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0) \equiv \bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) . \quad (1.22)$$

Dies ist eine entscheidende Voraussetzung für die Gültigkeit der Statistischen Physik makroskopischer Systeme. Wie bereits erwähnt, lässt sich diese Hypothese nicht mathematisch streng beweisen. Sie bezieht ihre Rechtfertigung ausschließlich aus der Widerspruchsfreiheit der mit ihr entwickelten Statistischen Physik, gemessen an den experimentellen Beobachtungen.

1.2.2 Statistische Ensemble, Scharmittel

Das Ziel besteht darin, ein System zu beschreiben, über das wir eine nur unvollständige Information besitzen. Der exakte (Mikro-)Zustand lässt sich nicht präzisieren. Wir können ihn nur in gewisser Weise *abgrenzen*, können deshalb auch, wie in Abschn. 1.1.1 im einzelnen erläutert, nur auf *im Mittel richtige Aussagen* hoffen. Es wird also insbesondere darauf ankommen, Mittelwerte zu berechnen. Damit diese von den (unbekannten) Anfangsbedingungen unabhängig werden, brauchen wir die Gültigkeit der Quasiergodenhypothese (1.19) und eine im Prinzip unendlich lange *Beobachtungsdauer*. Im Allgemeinen lassen sich jedoch die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (1.13) nicht geschlossen integrieren, die Phase $\pi(t)$ damit explizit als Funktion der Zeit gar nicht angeben. Das schließt dann natürlich auch die für den Mittelwert (1.18) benötigte Zeitintegration aus. Wir scheinen deshalb mit den Überlegungen des letzten Abschnitts noch nicht sehr viel weitergekommen zu sein.

Die Umformulierung des Zeitmittelwertes (1.18) auf die äquivalente Version (1.21) mithilfe einer Verteilungsfunktion $\bar{\rho}$ gibt jedoch erste Hinweise auf eine andere Methode der Berechnung von Mittelwerten. Die Idee besteht in der Einführung von

- ▶ **Statistischen Ensembles.**

Darunter versteht man eine *Schar* von *gedachten* Systemen, die sämtlich getreue Abbilder des eigentlichen, realen Systems sind, mit diesem also physikalisch völlig übereinstimmen. Jedes Mitglied des Ensembles befindet sich in einem für das reale System *denkbaren* Mikrozustand, der mit dessen (unvollständigen) Randbedingungen verträglich ist und sich

gemäß passender Bewegungsgleichungen entwickelt. Gibt es Z *denkbare* Mikrozustände, in denen sich das reale System nach unseren Vorinformationen *im Prinzip* befinden könnte und nach der Quasiergodenhypothese auch irgendwann einmal befinden wird, so besteht das Ensemble – man spricht bisweilen auch von einer *Gesamtheit* – aus Z dem wirklichen System völlig gleichberechtigten Mitgliedern. In einem einzigen Moment verkörpert nun die Gesamtheit der Ensemble-(Schar-)Systeme die volle Zeitentwicklung des tatsächlichen Systems, allerdings nur dann, wenn tatsächlich die Quasiergodenhypothese gilt. Genau dann ist es möglich, die Zeitmittelung (1.19) durch eine *instante* Mittelung über die Ensemble-Glieder zu ersetzen. Das entspricht der Formulierung (1.21) des Zeitmittels, wenn wir die Verteilungsfunktion (1.22) durch eine entsprechende über die Ensemble-Systeme ersetzen. Die Aussage

- ▶ Zeitmittel $\stackrel{!}{=}$ Scharmittel

ist in der Tat die grundlegende Annahme der Gibbs'schen Methode beim Aufbau der Statistischen Physik. Wenn dem aber so ist, dann entfällt die Notwendigkeit, die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen vollständig aufzuintegrieren, da wir die Scharmittelung ja zu einem **festen** Zeitpunkt durchführen. Dies soll noch etwas genauer formuliert werden.

Zu einem gegebenen Zeitpunkt besetzen die Ensemble-Systeme bestimmte Punkte des Phasenraums. Diese Punkte bilden so etwas wie eine Flüssigkeitsmenge (*Tropfen*), die sich in noch zu untersuchender Form durch den Phasenraum bewegt. Natürlich bestehen anders als in einer wirklichen Flüssigkeit zwischen den *Einzelbestandteilen*, also den Systemen, keinerlei Wechselwirkungen. Es interessiert nun vor allem die *lokale Dichte* dieser Phasenraumflüssigkeit. Dazu zerlegen wir wie im letzten Abschnitt den Phasenraum in *Volumenelemente*,

$$d\Gamma \equiv d^s q d^s p \equiv dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s = \prod_{j=1}^s dq_j dp_j , \quad (1.23)$$

und definieren eine **Verteilungsfunktion**,

$$\widehat{\rho}(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s, t) = \widehat{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t),$$

durch die Forderung, dass

$$dZ = \widehat{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d^s q d^s p$$

die Zahl der Systeme darstellt, die sich zur Zeit t im *Volumenelement* $d\Gamma$ um den Phasenpunkt (\mathbf{q}, \mathbf{p}) aufhalten. Selbstverständlich ist dann

$$Z = \int \dots \int \widehat{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d^s q d^s p \quad (1.24)$$

die zeitunabhängige Gesamtzahl der Ensemble-Mitglieder. Die **normierte Verteilungsfunktion**,

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{Z} \widehat{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) , \quad (1.25)$$

1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

wird sich bei hinreichend großem Z von Volumenelement zu Volumenelement praktisch kontinuierlich ändern und kann dann als **Wahrscheinlichkeitsdichte** dafür interpretiert werden, zur Zeit t ein Ensemble-Mitglied in der Phase $\pi = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ anzutreffen. Mit dieser Überlegung können wir den Mittelwert einer jeden Observablen $F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ durch die Verteilungsfunktion $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ ausdrücken:

$$\langle F \rangle_t = \int \cdots \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{p}_s F(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t). \quad (1.26)$$

Diese Darstellung ähnelt sehr stark der in (1.21), obwohl die Ansätze unterschiedlich sind. Die Formulierung (1.21) stellt ein **Zeitmittel** dar, (1.26) ist dagegen ein **Scharmittel**. Ihre Äquivalenz erscheint nach unseren Vorüberlegungen plausibel, ist aber nicht streng beweisbar, da ihr die Gültigkeit der Quasiergodenhypothese zugrunde liegt.

Auf die Frage, welchen Wert die Eigenschaft F unseres Systems, über das uns nur unvollständige Information vorliegt, besitzt, gibt also die Statistische Physik die Antwort: „ $\langle F \rangle$!“. Natürlich können wir nicht davon ausgehen, dass diese Aussage wirklich in jedem Fall exakt ist. Damit sie *hinreichend exakt* ist, werden wir später fordern, dass die

relative, quadratische Schwankung

$$\sqrt{\frac{\langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2}{\langle F \rangle^2}} \ll 1 \quad (1.27)$$

wird.

Wir erkennen an (1.26), dass *stationäre* Verteilungen ($\partial\rho/\partial t = 0$) für alle nicht explizit zeitabhängigen Observablen *zeitunabhängige* Scharmittelwerte liefern. Es wird im Folgenden darauf ankommen, Wege zu finden, um die Dichteverteilungsfunktion $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ für physikalisch relevante Situationen zu bestimmen. Systeme im *thermodynamischen Gleichgewicht* müssen offenbar durch *stationäre* Verteilungen beschrieben werden. Nur diese sind deshalb im Folgenden von Interesse.

1.2.3 Liouville-Gleichung

Wir wollen in diesem Abschnitt einige sehr allgemeine Eigenschaften der Dichteverteilungsfunktion $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ ableiten, insbesondere die Gesetzmäßigkeiten, die ihre Zeitabhängigkeit bestimmen. Mit der 2s-dimensionalen *Phasenraumgeschwindigkeit*

$$\mathbf{v} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_s) \quad (1.28)$$

lässt sich eine *Stromdichte* der von den Ensemble-Systemen besetzten Phasenpunkte definieren:

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}. \quad (1.29)$$

Diese Stromdichte ist völlig analog zu der uns vertrauteren *elektrischen Stromdichte* (s. Abschn. 2.1.1, Bd. 3) zu verstehen, nur bewegen sich hier nicht elektrische Ladungen durch den realen Ortsraum, sondern Phasenpunkte durch den Phasenraum. Sei nun G ein beliebiges Gebiet im Phasenraum mit der Oberfläche $S(G)$, dann ist

$$\int_{S(G)} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j} \quad (d\mathbf{S} = dS \mathbf{n}; \quad \mathbf{n}: \text{Oberflächennormale})$$

die Zahl der pro Zeiteinheit durch die Oberfläche S strömenden Phasenpunkte. Diese ist natürlich, da es keine Quellen oder Senken für Ensemble-Systeme gibt, gleich der sich pro Zeiteinheit ändernden Zahl der Phasenpunkte im Gebiet G :

$$\int_{S(G)} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_G d^s q d^s p \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t).$$

Mithilfe des Gauß'schen Satzes ((1.59), Bd. 3) lässt sich links das *Oberflächen-* in ein *Volumenintegral* verwandeln:

$$\int_G d^s q d^s p \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \operatorname{div} \mathbf{j} \right] = 0. \quad (1.30)$$

Die *Divergenz* ist mit dem $2s$ -dimensionalen *Gradienten* des Phasenraums,

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_s}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_s} \right), \quad (1.31)$$

zu bilden:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = \sum_{j=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_j} (\rho \dot{q}_j) + \frac{\partial}{\partial p_j} (\rho \dot{p}_j) \right]. \quad (1.32)$$

Die Beziehung (1.30) muss für beliebige Gebiete G des Phasenraums gelten, was den Schluss erzwingt, dass bereits der Integrand verschwinden muss. Die Dichteverteilungsfunktion erfüllt also eine **Kontinuitätsgleichung**,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \operatorname{div}(\mathbf{v} \cdot \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)) = 0, \quad (1.33)$$

die natürlich nichts anderes beinhaltet als die Erhaltung der Gesamtzahl der Ensemble-Systeme. Sie lässt sich mit (1.32) weiter umformen:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{j=1}^s \left(\dot{q}_j \frac{\partial \rho}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \right) + \rho \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right).$$

1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Alle Ensemble-Systeme werden natürlich durch dieselbe (nicht explizit zeitabhängige) Hamilton-Funktion $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ beschrieben. Setzt man dann die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (1.13) in die obige Gleichung ein, so erkennt man, dass jeder Term der zweiten Summe gleich Null ist. Übrig bleibt die

Liouville-Gleichung

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial\rho}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = 0 . \quad (1.34)$$

Das totale Zeitdifferential der Dichteveilungsfunktion verschwindet. Es gilt demnach für **alle** Zeiten t :

$$\rho(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t), t) \equiv \rho(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0), 0) . \quad (1.35)$$

Anschaulich besagt diese Beziehung, dass ein mit der *Ensemble-Strömung* mitbewegter Beobachter in seiner Umgebung stets dieselbe, also eine zeitlich konstante Dichte von Ensemble-Phasenpunkten sieht. Die Ensemble-*Flüssigkeit* bewegt sich im Phasenraum wie eine **inkompressible** Flüssigkeit.

Mit (1.17) lässt sich die Liouville-Gleichung auch kompakt mithilfe der Poisson-Klammer formulieren:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 . \quad (1.36)$$

Eine weitere äquivalente Formulierung ergibt sich mit (1.28) und (1.31):

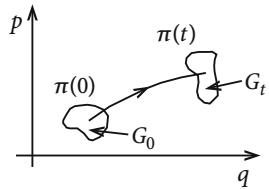
$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0 . \quad (1.37)$$

Es hängt von der jeweiligen Fragestellung ab, welche der drei Formulierungen der Liouville-Gleichung, (1.34), (1.36) oder (1.37), die günstigere ist. So wird für die in Kap. 2 zu diskutierende Quantenstatistik insbesondere die Darstellung (1.36) interessant, da das *Korrespondenzprinzip* ((3.229), Bd. 5 Teil 1) eindeutig vorschreibt, wie die Poisson-Klammer in die Quantenmechanik zu übertragen ist.

Die von der Liouville-Gleichung vermittelte Vorstellung der *inkompressiblen Flüssigkeit* lässt sich noch etwas schärfer formulieren:

Liouville-Theorem. G_0 sei ein Gebiet des Phasenraums mit dem Volumen Γ_0 , dessen Punkte zur Zeit $t = 0$ von Ensemble-Systemen besetzt sind. Diese bewegen sich im Phasenraum und füllen zur Zeit t das Gebiet G_t mit dem Volumen Γ_t aus. G_t wird im

Abb. 1.6 Veranschaulichung des Liouville-Theorems



Allgemeinen von G_0 verschieden sein, es gilt jedoch für alle Zeiten t :

$$\Gamma_t = \Gamma_0 . \quad (1.38)$$

Man beachte, dass sich die Aussage des Theorems auf die *Erhaltung des Phasenraumvolumens* bezieht. Nichts wird ausgesagt über die **Form** des Gebietes G_t im Vergleich zu der von G_0 . Da sind beliebige Deformationen zugelassen. Wir führen den strengen Beweis zu (1.38) als Aufgabe 1.2.3, begnügen uns hier mit einer *anschaulichen* Begründung: Ausgangspunkt sei zunächst ein so kleines Gebiet ΔG_0 um $\pi(0) = (q(0), p(0))$, dass die Dichte ρ im Inneren als praktisch konstant angenommen werden kann. Alle Punkte dieses Gebietes bewegen sich den Hamilton'schen Gleichungen gemäß und erreichen nach der Zeit t das Gebiet ΔG_t um $\pi(t) = (q(t), p(t))$. Während der Bewegung können sich die Trajektorien der einzelnen Punkte **nicht** schneiden. Insbesondere können die Trajektorien der *Oberflächenpunkte* von ΔG_0 nicht von denen der *inneren* Punkte von ΔG_0 geschnitten werden, und natürlich auch nicht von Trajektorien irgendwelcher Phasenpunkte, die bei $t = 0$ außerhalb von ΔG_0 lagen. ΔG_0 und ΔG_t enthalten also exakt dieselbe Anzahl von Phasenpunkten! Andererseits ist nach (1.35) die **Punktdichte** für ΔG_0 und ΔG_t dieselbe. Folglich müssen die Volumina $\Delta \Gamma_0$ und $\Delta \Gamma_t$ übereinstimmen. Das gilt dann auch für die Volumina Γ_0 , Γ_t endlicher Gebiete G_0 , G_t , wenn wir diese zum Beweis in kleine Gebiete ΔG_0 , ΔG_t der eben beschriebenen Form zerlegen.

Wie bereits am Ende von Abschn. 1.2.2 erwähnt, spricht man von **stationärer Verteilung** oder **statistischem Gleichgewicht**, wenn über die stets gültige Aussage (1.34) hinaus auch die lokale, zeitliche Dichteänderung verschwindet:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 . \quad (1.39)$$

Die Wahrscheinlichkeit, an bestimmten Stellen des Phasenraums Ensemble-Systeme zu finden, ist dann nämlich für alle Zeiten dieselbe. Das ist trivialerweise der Fall, wenn die Ensemble-*Flüssigkeit* homogen über den gesamten Phasenraum *verschmiert* ist, die Dichteverteilungsfunktion ρ dort also überall konstant ist:

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_j} = \frac{\partial \rho}{\partial p_j} = 0 \quad \forall j .$$

1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Mit (1.34) folgt dann unmittelbar (1.39).

Eine Verteilung ist aber auch dann stationär, wenn ρ nur über ein *Integral der Bewegung* c von \mathbf{q} und \mathbf{p} abhängt:

$$\rho = \rho(c, t); \quad c = c(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (1.40)$$

Integral der Bewegung heißt:

$$0 = \frac{dc}{dt} = \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial c}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial c}{\partial p_j} \dot{p}_j \right),$$

wobei natürlich auf der rechten Seite nicht notwendig jeder Summand gleich Null sein muss. Es folgt dann aus dem Liouville'schen Satz (1.34),

$$0 = \frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_t \frac{dc}{dt} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_c = \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_c,$$

und damit insbesondere:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{q,p} = 0.$$

Eine wichtige Konstante der Bewegung eines isolierten Systems ist die Hamilton-Funktion $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E = \text{const.}$ Hängt also die Dichteverteilungsfunktion eines Statistischen Ensembles nur über H von \mathbf{q} und \mathbf{p} ab,

$$\rho = \rho(H(\mathbf{q}, \mathbf{p})), \quad (1.41)$$

so ist die Verteilung *stationär* (s. Aufgabe 1.2.2). Stationäre Verteilungen sind, wie bereits erwähnt, wichtig zur Beschreibung von Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht. Alle in den folgenden Kapiteln zu besprechenden, konkreten Dichteverteilungsfunktionen werden deshalb vom Typ (1.41) sein.

1.2.4 Mikrokanonische Gesamtheit

Das Grundproblem der Statistischen Physik besteht nach den Vorüberlegungen der letzten Abschnitte offensichtlich darin, die Dichteverteilungsfunktion $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ eines Statistischen Ensembles zu finden, wobei für die Gleichgewichtsstatistik nur *stationäre* Verteilungen von Interesse sind. Unsere bisherigen Überlegungen betrafen isolierte bzw. besser *quasiisolierte* Systeme, für die

$$E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + \Delta \quad (\Delta \ll E) \quad (1.42)$$

gilt. Wir hatten uns bereits in Abschn. 1.1.1 klar gemacht, dass für realistische makroskopische Systeme die exakte Energiekonstanz ($H = E$) nicht einzuhalten ist. Es versteht sich

dagegen von selbst, dass in einem isolierten System Teilchenzahl und Volumen strikt konstant sind ($N = \text{const}$, $V = \text{const}$).

Alle *denkbaren* Mikrozustände, die mit (1.42) verträglich sind, kommen dem in Abschn. 1.1.1 vereinbarten Postulat zufolge mit gleicher *a priori*-Wahrscheinlichkeit vor. Andererseits ist nach (1.25) $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, zur Zeit t ein Ensemble-Mitglied in der Phase $\pi = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ anzutreffen. Zusammen mit (1.42) bedeutet dies für die Dichteverteilungsfunktion eines statistischen Ensembles quasiisolierter Systeme:

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \begin{cases} \rho_0 = \text{const} , & \text{falls } E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + \Delta , \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases} \quad (1.43)$$

Die Konstante ρ_0 ist durch die Normierung der Verteilung bestimmt. Die Dichtefunktion (1.43) ist nur über die Hamilton-Funktion von Koordinaten und Impulsen abhängig, beschreibt somit nach (1.41) eine *stationäre* Verteilung. Die zugehörigen Scharmittel (1.26) sind also zeitunabhängig. Das ist wichtig, da wir diese ja später mit den Observablen der Gleichgewichtsthermodynamik in Verbindung bringen wollen. Man nennt das durch (1.43) definierte statistische Ensemble eine

- ▶ mikrokanonische Gesamtheit.

Diese besetzt *homogen verschmiert* das so genannte

Phasenvolumen

$$\Gamma(E) = \alpha \iint_{E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + \Delta} d^s q d^s p . \quad (1.44)$$

Für spätere Überlegungen ist es zweckmäßig, einen Faktor α gleich mit in die Definition einzubeziehen. Insbesondere soll er $\Gamma(E)$ dimensionslos machen. $d^s q d^s p$ hat die Dimension [Wirkung]^s. Wir wählen deshalb

$$\alpha = \frac{\alpha^*}{\hbar^s} , \quad (1.45)$$

wobei \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum ((1.3), Bd. 5 Teil 1) bedeutet. Im Rahmen der klassischen Theorie ist das natürlich mehr oder weniger Spielerei, soll nicht etwa schon auf irgendeine Quanteneigenschaft hinweisen. Bei Systemen aus N Teilchen ohne Zwangsbedingungen, die den Regelfall für die folgenden Betrachtungen darstellen, ist

$$s = 3N . \quad (1.46)$$

1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Wir halten uns in (1.45) noch eine dimensionslose Konstante α^* offen, die erst später festgelegt werden soll. Mit der Wahl $\alpha^* = 1$ lassen sich im weiteren Verlauf unserer Überlegungen Widersprüche konstruieren, die im Rahmen der Klassischen Statistischen Physik nicht auflösbar erscheinen. Erst die Übernahme gewisser quantenmechanischer Aspekte wird zu einem Ansatz für α^* führen, der das Dilemma beseitigt (*korrekte Boltzmann-Abzählung*, Abschn. 1.3.7). Wir wollen α^* jedoch erst dann spezifizieren, wenn es wirklich notwendig wird.

Für die Konstante ρ_0 der mikrokanonischen Gesamtheit (1.43) gilt nun offenbar:

$$\rho_0 = \frac{\alpha}{\Gamma(E)} . \quad (1.47)$$

Manchmal bezeichnet man als **Phasenvolumen** auch das gesamte, von der Hyperfläche $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$ im Phasenraum eingeschlossene Volumen:

$$\varphi(E) = \alpha \iint_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E} d^s q d^s p . \quad (1.48)$$

Der Vergleich mit (1.44) ergibt den Zusammenhang:

$$\Gamma(E) = \varphi(E + \Delta) - \varphi(E) . \quad (1.49)$$

Wir definieren schließlich noch die **Zustandsdichte**:

$$D(E) = \frac{d\varphi(E)}{dE} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \Gamma(E) . \quad (1.50)$$

Für $\Delta \ll E$, was stets angenommen werden soll, gilt in sehr guter Näherung:

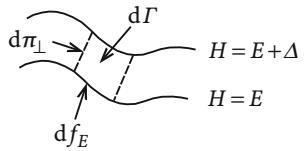
$$\Gamma(E) \approx \Delta D(E) . \quad (1.51)$$

Für die klassische Observable $F = F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ lautet nun der *Scharmittelwert* über der *mikrokanonischen Gesamtheit*, wenn man (1.43), (1.44) und (1.47) in (1.26) einsetzt:

$$\langle F \rangle = \frac{\iint_{\substack{E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + \Delta \\ E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}} d^s q d^s p F(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\iint_{\substack{E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + \Delta \\ E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}} d^s q d^s p} . \quad (1.52)$$

Für manche Zwecke ist es sinnvoll, das von der mikrokanonischen Gesamtheit besetzte Phasenvolumen $\Gamma(E)$ noch auf eine etwas andere Weise als in (1.44) darzustellen. Das von den Hyperflächen $H = E + \Delta$ und $H = E$ eingeschlossene Phasenraumvolumen $\Gamma(E)$ ergibt

Abb. 1.7 Volumenelement $d\Gamma$ im Phasenraum zwischen zwei infinitesimal benachbarten Hyperflächen



sich durch Aufsummation der Volumenelemente

$$d\Gamma = df_E d\pi_\perp .$$

df_E ist das Flächenelement auf der $H = E$ -Fläche und $d\pi_\perp$ der senkrechte Abstand zwischen den beiden Hyperflächen. Der Vektor ∇H steht senkrecht auf der $H=E=\text{const}$ -Fläche. Für die Änderung von H beim Übergang von der einen zur anderen Fläche muss also gelten:

$$\Delta \stackrel{!}{=} |\nabla H| d\pi_\perp .$$

Damit lässt sich das Volumenelement $d\Gamma$ darstellen als:

$$d\Gamma = \Delta \frac{df_E}{|\nabla H|} . \quad (1.53)$$

Bei hinreichend kleinem Δ kann demnach das Volumenintegral in (1.44) auch durch ein Flächenintegral ersetzt werden:

$$\Gamma(E) \approx \Delta \alpha \int_{H=E} \frac{df_E}{|\nabla H(\mathbf{q}, \mathbf{p})|} . \quad (1.54)$$

Nach (1.51) bedeutet dies für die Zustandsdichte:

$$D(E) = \alpha \int_{H=E} \frac{df_E}{|\nabla H(\mathbf{q}, \mathbf{p})|} . \quad (1.55)$$

Wir haben damit insbesondere eine alternative Darstellung des Scharmittelwertes gefunden, wenn wir (1.53) und (1.55) in (1.52) einsetzen:

$$\langle F \rangle \approx \frac{\alpha}{D(E)} \int_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})=E} df_E \frac{F(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{|\nabla H(\mathbf{q}, \mathbf{p})|} . \quad (1.56)$$

Die Mittelung geschieht in dieser Version über ein Flächenintegral. Das schaut komplizierter aus als (1.52), kann in manchen Fällen aber bequemer in der Anwendung sein. Eine spezielle Phasenraumobservable ist die Hamilton-Funktion. Für den Mittelwert über der mikrokanonischen Gesamtheit folgt aus (1.56):

$$\langle H \rangle \approx E . \quad (1.57)$$

1.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Den Mittelwert $\langle H \rangle$ werden wir im nächsten Kapitel thermodynamisch mit der **inneren Energie** U des betreffenden Systems identifizieren.

Wir haben nunmehr die wichtigsten Grundbegriffe der Klassischen Statistischen Physik zusammengetragen. Der nächste Programmfpunkt besteht darin, den Anschluss an die Gleichgewichtsthermodynamik herzustellen. Insbesondere wird es darauf ankommen, die für die Thermodynamik zentralen Begriffe *Entropie* und *Temperatur* statistisch zu begründen, sodass die *Grundrelation der Thermodynamik* ((2.55), Bd. 4), die einer Zusammenfassung der ersten beiden Hauptsätze entspricht, zu einer **beweisbaren** Aussage wird.

1.2.5 Aufgaben

Aufgabe 1.2.1

Zeigen Sie, dass der klassische lineare harmonische Oszillator mit der Hamilton-Funktion

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

die Ergodenhypothese erfüllt. Berechnen Sie zu diesem Zweck die Phasentrajektorie

$$\pi(t) = (q(t), p(t)) .$$

Aufgabe 1.2.2

Die Dichteveerteilungsfunktion ρ eines Statistischen Ensembles hänge nur über die Hamilton-Funktion $H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ von \mathbf{q} und \mathbf{p} ab. Zeigen Sie mithilfe der Liouville-Gleichung in der Form (1.37),

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \rho = 0 ,$$

dass es sich um eine stationäre Verteilung handelt.

Aufgabe 1.2.3

G_0 sei ein Gebiet des Phasenraums, das zur Zeit $t = 0$ von den Systemen eines Statistischen Ensembles besetzt ist. G_0 habe das Volumen Γ_0 :

$$\Gamma_0 = \int_{G_0} d^s q(0) d^s p(0) .$$

Das Gebiet G_t , das durch die Bewegung der Punkte aus G_0 nach der Zeit t entsteht, besitzt dann das Volumen:

$$\Gamma_t = \int_{G_t} d^s q(t) d^s p(t) .$$

Beweisen Sie das Liouville-Theorem (1.38):

$$\Gamma_t = \Gamma_0 .$$

Wegen

$$\Gamma_t = \int_{G_0} \det F^{(t,0)} d^s q(0) d^s p(0)$$

wird es darauf ankommen zu zeigen, dass die Funktionaldeterminante ((1.363), Bd. 1),

$$\det F^{(t,0)} \equiv \frac{\partial(q_1(t), \dots, q_s(t), p_1(t), \dots, p_s(t))}{\partial(q_1(0), \dots, q_s(0), p_1(0), \dots, p_s(0))} ,$$

gleich Eins wird.

Aufgabe 1.2.4

Gegeben sei der klassische lineare harmonische Oszillator

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 .$$

- Bestimmen Sie die normierte Dichteveilungsfunktion der mikrokanonischen Gesamtheit.
- Berechnen Sie damit die Mittelwerte der potentiellen und der kinetischen Energie.

Aufgabe 1.2.5

Ein Teilchen der Masse m bewegt sich **frei** in dem eindimensionalen Intervall $0 \leq x \leq x_0$ und wird bei $x = 0$ und $x = x_0$ von Wänden elastisch reflektiert.

- Skizzieren Sie die Trajektorie des Systems im Phasenraum.
- Berechnen Sie das klassische Phasenvolumen $\varphi(E)$.

Aufgabe 1.2.6

N wechselwirkungsfreie Teilchen der Masse m bewegen sich in einer Ebene in dem Potential

$$V(x, y) = \begin{cases} 0, & \text{falls } 0 \leq x \leq x_0 \text{ und } 0 \leq y \leq y_0, \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases}$$

Berechnen Sie die klassische, normierte Dichteverteilung $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ der mikrokanonischen Gesamtheit.

Aufgabe 1.2.7

Diskutieren Sie Phasenvolumen und Phasentrajektorie

1. eines Teilchens, das bei seiner linearen Bewegung lediglich einer zu seiner Geschwindigkeit proportionalen Reibungskraft unterliegt,
2. eines linearen harmonischen Oszillators mit kleiner Reibung.

Aufgabe 1.2.8

Berechnen Sie das Phasenvolumen $\varphi(E)$ eines relativistischen Teilchens der Energie E , das sich in einem Kasten vom Volumen V bewegt.

Aufgabe 1.2.9

N klassischen Teilchen sollen zwei Energieniveaus

$$\varepsilon_1 = \varepsilon > 0 ; \quad \varepsilon_2 = -\varepsilon$$

zur Verfügung stehen. Die Energie E des Gesamtsystems ist dann durch die Verteilung der Teilchen auf die beiden Niveaus bestimmt:

$$E = E(N_1, N_2) = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 = (N_1 - N_2) \varepsilon ; \quad N = N_1 + N_2 = \text{const.}$$

Bestimmen Sie das Phasenvolumen $\Gamma_N(E)$ als Funktion der Teilchenzahlen N_i . Zeigen Sie, dass gilt:

$$\ln \Gamma_N(E) \propto N .$$

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

1.3.1 Überlegungen zum thermischen Gleichgewicht

Wir wollen die Elemente der Statistik, wie wir sie im letzten Abschnitt eingeführt haben, nun mit den Fundamentalgrößen der phänomenologischen Thermodynamik in Verbindung bringen. Das ist begrifflich nicht ganz einfach und bedarf deshalb einer gewissen Vorbereitung, zu der wir auf das einfache und exakt lösbare, in Abschn. 1.1.2 eingeführte Modellsystem zurückgreifen wollen. Bei diesem handelt es sich um ein Gas aus N Teilchen in einem *isolierten* Behälter mit dem Volumen V , der in zwei Kammern (I) und (II) (Volumina: V_1, V_2) aufgeteilt ist. Zwischen diesen Kammern können die Teilchen ungehindert hin und her diffundieren, wobei jedoch gewisse Eigenschaften in (I) und (II) unterschiedliche Werte annehmen. Das gelte insbesondere für die Energie, die für ein Teilchen in Kammer (I) gleich ϵ und in Kammer (II) gleich $(-\epsilon)$ sein möge. Die Gesamtenergie des Systems ist dann durch den *Überschuss*

$$y = N_1 - \frac{1}{2}N \quad (1.58)$$

an Teilchen in Kammer (I) bestimmt ($N = N_1 + N_2$):

$$E = N_1\epsilon - (N - N_1)\epsilon = 2y\epsilon. \quad (1.59)$$

Über die Genauigkeit einer Energiemessung und die Fluktuationen um den *wahrscheinlichsten* Wert haben wir in Abschn. 1.1.2 detailliert nachgedacht.

Wir wollen nun dieses *Gedankenexperiment* um einen wesentlichen Aspekt erweitern. Das System soll sich jetzt aus zwei Teilsystemen (a) und (b) der beschriebenen Art zusammensetzen (s. Abb. 1.8):

$$V_a + V_b = V; \quad N_a + N_b = N.$$

Die Aufteilung in Kammern (I) und (II) erfolge innerhalb der Teilsysteme so, dass die Wahrscheinlichkeit p_1 für ein Teilchen, sich in (I) aufzuhalten (s. (1.2)), für beide Unter systeme dieselbe und gleich der des Gesamtsystems ist:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{V_1^{(a)}}{V_a} = \frac{V_1^{(b)}}{V_b} \\ \iff p_1 &= \frac{V_1}{V} = \frac{V_1^{(a)} + V_1^{(b)}}{V_a + V_b}. \end{aligned}$$

Die zunächst isolierten Teilsysteme besitzen Energien,

$$E_a = 2y_a\epsilon; \quad E_b = 2y_b\epsilon,$$

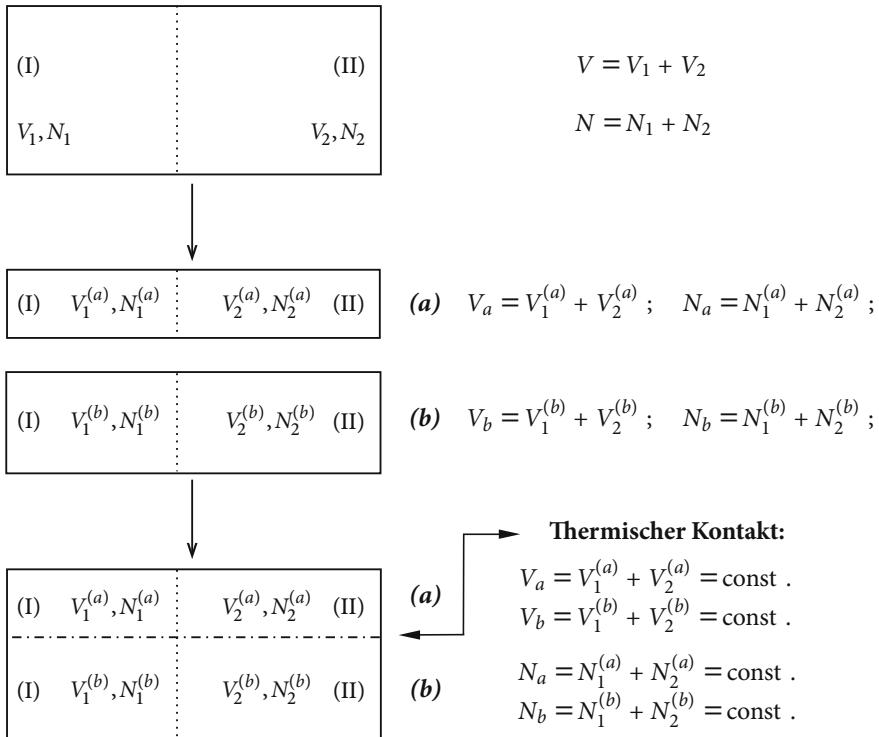


Abb. 1.8 Schematische Zerlegung eines Systems aus N Gasteilchen in einem Volumen V in diverse Untersysteme

die wie für das Gesamtsystem (1.58) durch die *Teilchenüberschüsse*

$$y_a = N_1^{(a)} - \frac{1}{2}N_a, \quad y_b = N_1^{(b)} - \frac{1}{2}N_b \quad (1.60)$$

in den jeweiligen Kammern (I) festgelegt sind. Zu einer durch y_α vorgegebenen Energie E_α besitzt das isolierte α -Teilsystem $\Gamma_{N_\alpha}(y_\alpha)$ verschiedene Mikrozustände. Bei makroskopischen Teilchenzahlen N_α ($\alpha = a, b$) gilt das frühere Ergebnis (1.10):

$$\Gamma_{N_\alpha}(y_\alpha) = 2^{N_\alpha} w_{N_\alpha}(N_1^{(\alpha)}) = \Gamma_\alpha^{\max} \exp \left[-\frac{(N_1^{(\alpha)} - \bar{N}_1^{(\alpha)})^2}{2p_1(1-p_1)N_\alpha} \right] \quad (1.61)$$

$\alpha = a, b$.

2^{N_α} ist die Gesamtzahl der Zustände des Teilsystems α und $w_{N_\alpha}(N_1^{(\alpha)})$ die Wahrscheinlichkeit, dass sich von den N_α Teilchen $N_1^{(\alpha)}$ in Kammer (I) aufzuhalten. Nach (1.9) nimmt

diese Wahrscheinlichkeitsverteilung ihren Maximalwert an der Stelle

$$\widehat{N}_1^{(\alpha)} = N_\alpha p_1 \quad (\alpha = a, b)$$

an. Das gilt dann auch für die Zustandszahlen

$$\Gamma_\alpha^{\max} = (\Gamma_{N_\alpha}(y_\alpha))_{\max} = 2^{N_\alpha} w_{N_\alpha}(\widehat{N}_1^{(\alpha)}) . \quad (1.62)$$

Wenn die beiden Teilsysteme (a) und (b) isoliert bleiben, ergibt sich natürlich nichts Neues gegenüber dem, was in Abschn. 1.1.2 diskutiert wurde.

Im nächsten Schritt wird nun aber ein

- ▶ thermischer Kontakt

zwischen (a) und (b) hergestellt, was besagen soll, dass die Teilsysteme Energie austauschen können, ohne dass sich dabei ihre Teilchenzahlen und Volumina ändern. Der Energieaustausch erfolgt durch Verschieben von Teilchen zwischen den Kammern (I) und (II) innerhalb des jeweiligen Behälters (a) bzw. (b). Die *technische* Realisierung dieses Vorgangs muss hier nicht interessieren, wobei aber insbesondere gewährleistet sein sollte, dass der Energieaustausch so vonstatten geht, dass Wechselwirkungen zwischen den Teilchen aus (a) und denen aus (b) auch weiterhin unberücksichtigt bleiben können. Das Gesamtsystem (*Übersystem*) ist nach wie vor *isoliert*, seine Energie (1.59) also fest vorgegeben, sodass beim *thermischen Kontakt* von (a) und (b) die Randbedingung

$$y = y_a + y_b \quad (1.63)$$

zu erfüllen ist. Das kann nun aber auf vielfältige Weise geschehen. Wir fragen uns deshalb, was passiert tatsächlich infolge des Kontakts zwischen den beiden Teilsystemen? Wie wird die Energie E des *Übersystems* unter der Randbedingung (1.63) auf die Untersysteme aufgeteilt? Die **wahrscheinlichste** Aufteilung wird die sein, die dem *Übersystem* eine maximale Anzahl von Mikrozuständen gewährleistet. Nach dieser wollen wir zunächst suchen.

Jeder Zustand von (a) lässt sich mit jedem Zustand von (b) zu einem Mikrozustand des *Übersystems* kombinieren. Die Gesamtzahl der mit (1.63) verträglichen Zustände ist somit

$$\Gamma_N(y) = \sum_{y_a=-1/2 N_a}^{+1/2 N_a} \Gamma_{N_a}(y_a) \Gamma_{N_b}(y - y_a) , \quad (1.64)$$

wenn wir $N_b > N_a$ voraussetzen. Γ_{N_a} und Γ_{N_b} sind durch (1.61) definiert. Jeder Summand entspricht einer ganz bestimmten Aufteilung der Energie $E = 2ye$ auf die Teilsysteme (a) und (b). Welcher Summand in (1.64) ist maximal? Um diese Frage zu beantworten, haben wir wie bei einer *ganz normalen* Extremwertaufgabe die erste Ableitung des Summanden

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

nach y_a zu bilden und diese gleich Null zu setzen. Wir benutzen zur besseren Übersicht vorübergehend die Abkürzungen:

$$\begin{aligned}\tilde{p}_1 &= p_1 (1 - p_1) , \\ z_\alpha &= N_1^{(\alpha)} - \widehat{N}_1^{(\alpha)} = y_\alpha + N_\alpha \left(\frac{1}{2} - p_1 \right) \quad (\alpha = a, b) , \\ z &= N_1 - \widehat{N}_1 = y + N \left(\frac{1}{2} - p_1 \right) = z_a + z_b .\end{aligned}$$

Dann liest sich (1.61)

$$\Gamma_{N_\alpha}(z_\alpha) = \Gamma_\alpha^{\max} \exp \left(-\frac{z_\alpha^2}{2\tilde{p}_1 N_\alpha} \right) \quad (\alpha = a, b) ,$$

und für die Summanden in (1.64) gilt:

$$\Gamma_{N_a}(z_a) \Gamma_{N_b}(z - z_a) = \Gamma_a^{\max} \Gamma_b^{\max} \exp \left[-\frac{z_a^2}{2\tilde{p}_1 N_a} - \frac{(z - z_a)^2}{2\tilde{p}_1 N_b} \right] . \quad (1.65)$$

Bei der Suche nach dem Maximum ist es zweckmäßig, den Logarithmus dieses Ausdrucks abzuleiten, der natürlich an derselben Stelle maximal wird:

$$\ln(\Gamma_{N_a}(z_a) \Gamma_{N_b}(z - z_a)) = \ln(\Gamma_a^{\max} \Gamma_b^{\max}) - \frac{z_a^2}{2\tilde{p}_1 N_a} - \frac{(z - z_a)^2}{2\tilde{p}_1 N_b} .$$

Die Nullstelle der ersten Ableitung,

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \ln(\Gamma_{N_a}(z_a) \Gamma_{N_b}(z - z_a))}{\partial z_a} \Big|_{z_a} = -\frac{\hat{z}_a}{\tilde{p}_1 N_a} + \frac{(z - \hat{z}_a)}{\tilde{p}_1 N_b} ,$$

liefert die Extremwertbedingung:

$$\frac{\hat{z}_a}{N_a} = \frac{\hat{z}_b}{N_b} \stackrel{!}{=} \frac{z}{N} .$$

Machen wir die oben vereinbarten Abkürzungen wieder rückgängig, so ergibt sich

$$\frac{\hat{y}_a}{N_a} = \frac{\hat{y}_b}{N_b} = \frac{y}{N} , \quad (1.66)$$

und man erkennt, dass die *wahrscheinlichste Konfiguration* dadurch ausgezeichnet ist, dass der relative *Überschuss* an Kammer (I)-Teilchen für die beiden Teilsysteme (a) und (b) gleich und mit dem des *Übersystems* identisch ist. Wir vergewissern uns noch, dass das

Extremum wirklich ein Maximum ist:

$$\frac{\partial^2}{\partial z_a^2} \ln [\Gamma_{N_a}(z_a) \Gamma_{N_b}(z - z_a)] = -\frac{1}{\tilde{p}_1 N_a} - \frac{1}{\tilde{p}_1 N_b} < 0.$$

Der *wahrscheinlichste* (maximale) Summand in (1.64) hat also die Gestalt:

$$[\Gamma_{N_a}(z_a) \Gamma_{N_b}(z - z_a)]_{\max} = \Gamma_a^{\max} \Gamma_b^{\max} \exp \left[-\frac{1}{2\tilde{p}_1} \cdot \frac{z^2}{N} \right]. \quad (1.67)$$

Von entscheidender Bedeutung für die Gültigkeit der Statistischen Physik ist nun die Beobachtung, dass die Verteilung der Zustandszahlen, die in (1.64) aufsummiert werden, ähnlich scharf um das Maximum (1.67) herum gebündelt ist, wie wir es schon beim isolierten Einzelsystem (Abschn. 1.1.2) erkennen konnten. Dies hat nämlich zur Folge, dass nur wenige Konfigurationen (Summanden in (1.64)) die physikalischen Eigenschaften des *Übersystems* tatsächlich beeinflussen. Um diesen Sachverhalt zu bestätigen, untersuchen wir die Zustandszahlen in der Nähe des Maximums:

$$\Delta z_\alpha = z_\alpha - \hat{z}_\alpha = y_\alpha - \hat{y}_\alpha = \Delta y_\alpha \quad (\alpha = a, b).$$

Anstelle von (1.65) schreiben wir:

$$\begin{aligned} \Gamma_{N_a}(z_a) \Gamma_{N_b}(z_b) &= \Gamma_a^{\max} \Gamma_b^{\max} \exp \left[-\frac{1}{2\tilde{p}_1} \left\{ \frac{1}{N_a} (\hat{z}_a^2 + 2\hat{z}_a \Delta z_a + \Delta z_a^2) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{N_b} (\hat{z}_b^2 + 2\hat{z}_b \Delta z_b + \Delta z_b^2) \right\} \right]. \end{aligned}$$

Wegen $y = y_a + y_b = \hat{y}_a + \hat{y}_b = \text{const}$ ist $\Delta y_a = -\Delta y_b$ und damit auch $\Delta z_a = -\Delta z_b$. Ferner gilt (1.66):

$$\Gamma_{N_a}(z_a) \Gamma_{N_b}(z_b) = \left\{ \Gamma_a^{\max} \Gamma_b^{\max} \exp \left(-\frac{z^2}{2N\tilde{p}_1} \right) \right\} \exp \left[-\frac{\Delta z_a^2}{2\tilde{p}_1} \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_b} \right) \right].$$

Der Term in der geschweiften Klammer ist nach (1.67) der maximale Summand aus (1.64). Ersetzen wir die z -Variablen wieder durch die ursprünglichen y -Variablen, so haben wir mit

$$\Gamma_{N_a}(y_a) \Gamma_{N_b}(y - y_a) = [\Gamma_{N_a}(y_a) \Gamma_{N_b}(y - y_a)]_{\max} \exp \left[-\frac{N \Delta y_a^2}{2\tilde{p}_1 N_a N_b} \right] \quad (1.68)$$

eine Darstellung gefunden, die in der Tat verdeutlicht, dass die Zahl der dem isolierten *Übersystem* zur Verfügung stehenden Mikrozustände, die bei thermischem Kontakt seiner beiden Untersysteme (a) und (b) gemäß (1.64) möglich sind, als Funktion von y_a an der Stelle $\hat{y}_a = (N_a/N)y$ ein ausgeprägtes Maximum besitzt. Als Maß für die Breite der Verteilung nehmen wir wie in (1.12) den Abstand zwischen \hat{y}_a und den beiden symmetrisch

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

zum Maximum liegenden y_a -Werten, bei denen die Verteilung (1.68) auf den e-ten Teil ihres Maximalwertes (1.67) abgefallen ist. Dieser Abstand beträgt:

$$|\Delta y_a|_{-1} = \sqrt{\frac{2}{N} N_a N_b p_1 (1 - p_1)}.$$

Bezogen auf den gesamten Wertebereich von y_a ergibt sich als *relative Breite*:

$$\frac{|\Delta y_a|_{-1}}{N_a} = \sqrt{\frac{2N_b p_1 (1 - p_1)}{N_a N}}. \quad (1.69)$$

Mit einem charakteristischen Zahlenbeispiel wie

$$p_1 = \frac{1}{2}; \quad N_a = N_b = \frac{1}{2}N = 10^{22}$$

findet man:

$$\frac{|\Delta y_a|_{-1}}{N_a} = \frac{1}{2} 10^{-11}.$$

Die Verteilung der Zustandszahlen ist also extrem scharf *gebündelt*. Schon bei einer so geringfügigen relativen Abweichung wie

$$\frac{\Delta y_a}{N_a} = 10^{-10}$$

wäre in unserem Zahlenbeispiel nach (1.68) die Verteilung $\Gamma_{N_a}(y_a)\Gamma_{N_b}(y - y_a)$ auf das

- ▶ e^{-400} fache des Maximalwertes

abgefallen. Welche Schlussfolgerung ergibt sich daraus?

Wenn das makroskopische Teilsystem (a) im Rahmen eines isolierten *Übersystems* mit einem anderen Teilsystem (b) in *thermischen Kontakt* gebracht wird, so stehen ihm mit Größenordnungsmäßig $2^{10^{22}}$ unvorstellbar viele Mikrozustände zur Verfügung, und entsprechend hoch ist unsere Unkenntnis über die *Mikrostruktur* dieses Systems. Wenn uns aber nur die makroskopische Eigenschaft *Energie* E_a interessiert, dann können wir mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit sagen, dass eine Energiemessung ein Ergebnis liefert, das allerhöchstens um 10^{-10} relativ vom *wahrscheinlichsten* Wert abweicht. Der Messwert

$$\widehat{E}_a = 2\hat{y}_a \epsilon = 2y \frac{N_a}{N} \epsilon \quad (1.70)$$

kann bis auf einen völlig unbedeutenden relativen Fehler vorhergesagt werden.

Nach diesen *modellhaften* Überlegungen können wir uns nun aber eine erste Vorstellung von dem wichtigen Begriff

- ▶ **thermisches Gleichgewicht**

machen. Zwei in *thermischen Kontakt* stehende Teilsysteme befinden sich im *thermischen Gleichgewicht*, sobald das aus ihnen zusammengesetzte, isolierte *Übersystem* in seiner *wahrscheinlichsten Konfiguration* ((1.66), (1.67)) anzutreffen ist. Präparieren wir Teilsystem (a) in irgendeinem Anfangszustand und bringen es dann in *thermischen Kontakt* mit Teilsystem (b), so wird zwischen (a) und (b) so lange Energie ausgetauscht werden, bis nach einer gewissen *Relaxationszeit* das *Übersystem* seine *wahrscheinlichste* Konfiguration erreicht hat. Nach der Quasiergodenhypothese kommt es ja jedem mit seinen Randbedingungen verträglichen Zustand im Laufe der Zeit beliebig nahe. Wie am Schluss von Abschn. 1.1.2 in anderem Zusammenhang vorgeführt, lässt sich auch hier abschätzen, dass es diese *wahrscheinlichste* Konfiguration in einer Zeit, die unser Lebensalter um mehrere Zehnerpotenzen übersteigt, nicht mehr verlassen wird. Es handelt sich also um einen

- ▶ **irreversiblen Übergang ins thermische Gleichgewicht.**

Wir hatten in dem einleitenden Abschn. 1.1.1 auf die Schwierigkeit hingewiesen, mikroskopisch *thermisches Gleichgewicht* und den *irreversiblen Übergang* in dasselbe zu begründen, da alle mikroskopischen Bewegungsgleichungen zeitumkehrbar sind. Wir sehen hier am Beispiel unseres Modellsystems, wie die große Zahl der Freiheitsgrade der makroskopischen Systeme neuartige Erklärungsmöglichkeiten eröffnet.

Die in diesem Abschnitt aus einem sehr abstrakten, sehr einfachen Modell abgeleiteten, wesentlichen Aussagen werden von allen exakt rechenbaren Modellen bestätigt. Die Annahme, dass sie sogar allgemein gültig sind, hat bislang zu keinem Widerspruch zwischen Theorie und Experiment geführt.

1.3.2 Entropie und Temperatur

Von den Überlegungen zur phänomenologischen Thermodynamik in Bd. 4 wissen wir, dass es sich bei der *Entropie* um eine ebenso wichtige wie unanschauliche physikalische Größe handelt. Am *anschaulichsten* ist noch ihre Charakterisierung als *Maß für die Unordnung eines Systems*. Zur statistischen Begründung der Entropie können wir deshalb **nicht** von einem *Plausibilitätsansatz* für diese Fundamentalgröße starten, sondern müssen wesentlich formaler vorgehen. Wir werden die statistische Entropiedefinition ohne weitere Begründung, d. h. ohne Hinweise darauf, wodurch diese Definition eigentlich motiviert wird, an den Anfang stellen, um dann durch Diskussion der Konsequenzen die Überzeugung zu gewinnen, dass es sich dabei in der Tat um dieselbe Größe handelt wie die, die wir in der phänomenologischen Thermodynamik benutzt haben.

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

Für ein isoliertes System mit N Teilchen im Volumen V (ohne Zwangsbedingungen, deshalb $s = 3N$) definieren wir die **Entropie** als den natürlichen Logarithmus des Phasenvolumens (1.44) der zugehörigen mikrokanonischen Gesamtheit:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Gamma_N(E, V). \quad (1.71)$$

Die Definition (1.44) lässt unmittelbar erkennen, dass das Phasenvolumen außer von der Energie E noch von der Teilchenzahl N und dem Volumen V des betrachteten Systems bestimmt wird. Wir schreiben deshalb hier – genauer als in (1.44) – $\Gamma_N(E, V)$ anstelle von $\Gamma(E)$. Die Konstante k_B wird zweckmäßig mit der universellen **Boltzmann-Konstanten** ((1.6), Bd. 4),

$$k_B = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}, \quad (1.72)$$

identifiziert. Das ist an dieser Stelle jedoch noch ohne jede Bedeutung. Wir erreichen dadurch, dass die später aus (1.71) abzuleitende *statistische Temperatur* mit der absoluten Temperatur der Thermodynamik auch bezüglich der Einheit (Kelvin-, Celsius-Grad) übereinstimmt. Für die nun unmittelbar folgenden Überlegungen ist k_B in (1.71) nur eine zunächst nicht weiter spezifizierte Konstante. – Mehr Probleme könnte ein anderes Detail der Definition (1.71) machen. Das Phasenvolumen $\Gamma_N(E, V)$ der mikrokanonischen Gesamtheit ergibt sich nach (1.44) aus einer Phasenraumintegration über eine Energieschale der Dicke Δ . Die mit (1.71) eingeführte *statistische Entropie* scheint damit von einem weiteren Parameter, nämlich Δ , abhängig zu sein. Das wäre allerdings fatal, da uns zu diesem kein *thermodynamisches Analogon* bekannt ist. Wir werden jedoch zum Schluss dieses Abschnitts zeigen können, dass für das makroskopische System ($N \rightarrow \infty$) die Abhängigkeit von Δ *asymptotisch unbedeutend* wird. Das hat, u. a., auch die zunächst etwas *merkwürdig* anmutende Konsequenz, dass die folgenden beiden Darstellungen der *statistischen Entropie* zu (1.71) völlig äquivalent sind:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \varphi_N(E, V), \quad (1.73)$$

$$S(E, V, N) = k_B \ln D_N(E, V). \quad (1.74)$$

Dabei sind $\varphi_N(E, V)$ in (1.48) und $D_N(E, V)$ in (1.50) als *Phasenvolumen bzw. Zustandsdichte* definiert worden. Die Äquivalenz von (1.71), (1.73) und (1.74) resultiert letztlich aus der *mathematischen Tatsache*, dass in einem (Phasen-)Raum hoher Dimension das Volumen, das von einer geschlossenen Fläche begrenzt wird, fast ausschließlich in einer sehr dünnen Oberflächenschicht liegt (s. Aufgabe 1.3.1). Die genauere Begründung von (1.73) und (1.74) am Ende dieses Kapitels liefert einen weiteren Hinweis darauf, wie die große Zahl von Freiheitsgraden makroskopischer Systeme zu *unerwarteten* Phänomenen führen kann. Was mikroskopisch eindeutig falsch ist, kann *asymptotisch (makroskopisch)* korrekt sein.

Um zu zeigen, dass die *statistische Entropie* (1.71) mit der thermodynamischen Entropie identifiziert werden kann, sind zwei wesentliche Aussagen zu kontrollieren:

1. S ist extensiv (additiv) (Abschn. 3.3, Bd. 4),
2. S erfüllt den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik: *Bei allen in einem isolierten System noch ablaufenden (irreversiblen) Prozessen nimmt die Entropie nicht ab* ($dS \geq 0$, Abschn. 3.7.1, Bd. 4)!

Auf Punkt 2 werden wir im nächsten Kapitel eingehen. Hier wollen wir uns zunächst mit der *Additivität* bzw. *Extensivität* der statistischen Entropie (1.71) befassen.

Betrachten wir zunächst zwei **isolierte** Systeme, die jedes für sich eine mikrokanonische Gesamtheit definieren:

$$\begin{aligned} E_1 &< H_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E_1 + \Delta_1, \\ E_2 &< H_2(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E_2 + \Delta_2. \end{aligned} \quad (1.75)$$

Sie besitzen die Entropien:

$$\begin{aligned} S_1(E_1, V_1, N_1) &= k_B \ln \Gamma_{N_1}(E_1, V_1), \\ S_2(E_2, V_2, N_2) &= k_B \ln \Gamma_{N_2}(E_2, V_2). \end{aligned} \quad (1.76)$$

Das Phasenvolumen des Gesamtsystems ($N = N_1 + N_2$, $V = V_1 + V_2$),

$$E = E_1 + E_2 < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) + H_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2) < E + \Delta, \quad (1.77)$$

ist für den Fall, dass keinerlei Austauschkontakt zwischen den Systemen besteht, nichts anderes als das Produkt der beiden Teil-Phasenvolumina, da jeder *denkbare* Zustand von System 1 mit jedem *denkbaren* Zustand von System 2 zu einem *denkbaren* Zustand des Gesamtsystems zusammengesetzt werden kann:

$$\begin{aligned} \Gamma_N(E, V) &= \frac{\alpha^*}{h^{3N}} \iint_{E < H < E + \Delta} d^{3N} q d^{3N} p \\ &= \frac{\alpha^*}{h^{3N}} \iint_{\substack{E_1 < H_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) < E_1 + \Delta_1 \\ E_2 < H_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2) < E_2 + \Delta_2}} d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1 d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} p_2 \\ &= \frac{\alpha_1^*}{h^{3N_1}} \iint_{E_1 < H_1 < E_1 + \Delta_1} d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1 \frac{\alpha_2^*}{h^{3N_2}} \iint_{E_2 < H_2 < E_2 + \Delta_2} d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} p_2 \\ &= \Gamma_{N_1}(E_1, V_1) \Gamma_{N_2}(E_2, V_2). \end{aligned} \quad (1.78)$$

(Die Begründung für $\alpha^* \rightarrow \alpha_1^* \alpha_2^*$ wird später (Abschn. 1.3.7) nachgeholt.) Damit ist die Entropie trivialerweise additiv:

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2). \quad (1.79)$$

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

Was aber passiert, wenn wir *thermischen Kontakt* zwischen den Teilsystemen zulassen? Als einen solchen hatten wir im Zusammenhang mit unserem Modellsystem in Abschn. 1.3.1 einen Kontakt definiert, bei dem die Systeme 1 und 2 Energie austauschen können, während ihre Teilchenzahlen und Volumina konstant bleiben. Es soll ferner *keine nennenswerten Wechselwirkungen* zwischen den Systemen geben, sodass die Hamilton-Funktion des *Übersystems* sich additiv aus denen der Teilsysteme zusammensetzt:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) + H_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2). \quad (1.80)$$

Natürlich kann es Energieaustausch zwischen Systemen **nicht ohne** Wechselwirkungen geben. Da es uns hier um die Entwicklung der *Statistischen Gleichgewichts-Physik* geht, spielt die Zeit, die das System zum Erreichen des Gleichgewichts benötigt, allerdings keine Rolle. Wir können deshalb annehmen, dass im Rahmen eines *Gedankenexperiments* der Ausgleich durch einige wenige Teilchen bewirkt wird, die sowohl mit denen aus System 1 als auch mit denen aus System 2 wechselwirken. Diese wenigen Teilchen steuern eine so geringfügige Wechselwirkungsenergie bei, dass (1.80) als praktisch exakt angesehen werden kann.

Das isolierte Gesamtsystem definiert im Sinne von (1.77) eine mikrokanonische Gesamtheit. Da zwischen den Teilsystemen nun jedoch Energieaustausch möglich ist, gelten die Bedingungen (1.75) nicht mehr, die schwächere Bedingung (1.77) lässt sich aber auf vielfältige Weise befriedigen.

Zur Vereinfachung der folgenden Überlegungen wollen wir die Energie E in kleine, *atomare* Einheiten ϵ zerlegen und annehmen, dass der Energieaustausch zwischen den beiden in thermischem Kontakt befindlichen Systemen in *Portionen* dieser Einheit ϵ erfolgt:

$$E = n_0 \epsilon; \quad E_m = m\epsilon; \quad 0 \leq m \leq n_0. \quad (1.81)$$

Mit den diskreten Energien der Quantensysteme ist diese Zerlegung natürlich problemlos machbar. Für die kontinuierlichen Energien der klassischen Systeme bedeutet es eine gewisse Simplifizierung. Wenn die Zerlegung jedoch hinreichend fein ist ($\epsilon \rightarrow 0$), entsteht ein vernachlässigbarer Fehler, wenn E_m als die mittlere Energie des entsprechenden Intervalls aufgefasst wird. Wegen $H = E$ muss E nach unten beschränkt sein, und die stets freie Wahl des Energienullpunkts gestattet uns, diesen mit der niedrigsten Energie des Gesamtsystems zu identifizieren. Da die Energie E auf alle möglichen Weisen auf die beiden Teilsysteme aufgeteilt werden kann ($E_1 = E_m, E_2 = E - E_m, m = 0, \dots, n_0$), folgt mit derselben Begründung wie zu (1.78):

$$\Gamma_N(E, V) = \sum_{m=0}^{n_0} \Gamma_{N_1}(E_m, V_1) \Gamma_{N_2}(E - E_m, V_2). \quad (1.82)$$

Die statistische Entropie des Gesamtsystems lautet somit:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \sum_{m=0}^{n_0} \Gamma_{N_1}(E_m, V_1) \Gamma_{N_2}(E - E_m, V_2) \\ (V = V_1 + V_2; \quad N = N_1 + N_2). \quad (1.83)$$

Nun wissen wir von der Diskussion des Modellsystems im vorigen Kapitel, dass die Verteilung $[\Gamma_{N_1}(E_m, V_1) \Gamma_{N_2}(E - E_m, V_2)]$ ein außerordentlich scharfes Maximum bei der *wahrscheinlichsten Konfiguration*, die das *thermische Gleichgewicht* definiert, besitzen wird. (Man überlege sich, dass das *Phasenvolumen* $\Gamma_N(E, V)$ im Fall *diskreter* Zustände mit der Zahl dieser Zustände für $E < H < E + \Delta$ identisch ist!) In (1.82) wird es also einen dominierenden Summanden

$$\Gamma_{N_1}(\widehat{E}_m, V_1) \Gamma_{N_2}(E - \widehat{E}_m, V_2)$$

geben, der die Abschätzung

$$\Gamma_{N_1}(\widehat{E}_m, V_1) \Gamma_{N_2}(E - \widehat{E}_m, V_2) \leq \Gamma_N(E, V) \leq \\ n_0 \Gamma_{N_1}(\widehat{E}_m, V_1) \Gamma_{N_2}(E - \widehat{E}_m, V_2) \quad (1.84)$$

zulässt. Dies bedeutet für die Entropie:

$$\ln \Gamma_{N_1}(\widehat{E}_m, V_1, N_1) + S_2(E - \widehat{E}_m, V_2, N_2) \leq S(E, V, N) \leq \\ k_B \ln n_0 + S_1(\widehat{E}_m, V_1, N_1) + S_2(E - \widehat{E}_m, V_2, N_2). \quad (1.85)$$

Nun hatten wir für das Modellsystem in Abschn. 1.3.1 mit (1.61), (1.62) bzw. (1.67) gefunden (s. auch Aufgabe 1.2.9):

$$\ln \Gamma_{N_1}(\widehat{E}_m, V_1) \sim N_1, \\ \ln \Gamma_{N_2}(E - \widehat{E}_m, V_2) \sim N_2. \quad (1.86)$$

n_0 ist höchstens von der Größenordnung der Teilchenzahl $N = N_1 + N_2$. Wenn nun wenigstens eine der beiden Teilchenzahlen N_1, N_2 *makroskopisch* ist, also von der Größenordnung 10^{22} zum Beispiel, dann ist $\ln N \approx 22 \ln 10 \approx 50$, also auf jeden Fall gegenüber $\ln \Gamma_{N_1} + \ln \Gamma_{N_2}$ zu vernachlässigen. Die Abschätzung (1.86) gilt für alle streng behandelbaren Modellsysteme und macht damit für den nicht exakt rechenbaren, allgemeinen Fall die Annahme $\ln([\Gamma_{N_1} \Gamma_{N_2}]_{\max}) \gg \ln N$ zumindest plausibel. Das bedeutet aber nach (1.85) die

Extensivität der Entropie

$$S(E, V, N) = S_1(\widehat{E}_1, V_1, N_1) + S_2(\widehat{E}_2, V_2, N_2) + O(\ln N) \quad (1.87)$$

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

für makroskopische Systeme, die in thermischem Kontakt stehen, wenn sich das aus ihnen zusammengesetzte, isolierte *Übersystem* in seiner *wahrscheinlichsten Konfiguration* befindet. Letzteres ist gleichbedeutend mit *thermischem Gleichgewicht* zwischen den Teilsystemen.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich noch auf einen weiteren wichtigen Aspekt ausdehnen, der uns auf den statistischen Begriff der **Temperatur** führen wird. Wir haben in Abschn. 1.3.1 bei der Diskussion eines Modellsystems erstmals den Begriff des *thermischen Gleichgewichts* benutzt. In einem isolierten System (E, V, N) liegt dieses genau dann vor, wenn für je zwei Untersysteme, die miteinander Energie austauschen können, das Produkt $\Gamma_{N_1}(E_1, V_1) \Gamma_{N_2}(E_2, V_2)$ maximal ist, wobei die Randbedingungen $E = E_1 + E_2$, $N = N_1 + N_2$ und $V = V_1 + V_2$ zu erfüllen sind.

Das ist, wie wir oben gesehen haben, die Situation, für die die Extensivität der Entropie (1.87) gültig ist. Für feste Teilchenzahlen N_1, N_2 und Volumina V_1, V_2 muss also insbesondere die Energieableitung des Produkts $\Gamma_{N_1} \Gamma_{N_2}$ verschwinden:

$$d(\Gamma_{N_1} \Gamma_{N_2}) = \left(\frac{\partial \Gamma_{N_1}}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} \Gamma_{N_2} dE_1 + \Gamma_{N_1} \left(\frac{\partial \Gamma_{N_2}}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} dE_2 \stackrel{!}{=} 0 .$$

Nach Division durch $\Gamma_{N_1} \Gamma_{N_2}$,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{\Gamma_{N_1}} \left(\frac{\partial \Gamma_{N_1}}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} dE_1 + \frac{1}{\Gamma_{N_2}} \left(\frac{\partial \Gamma_{N_2}}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} dE_2 \\ &= \left(\frac{\partial \ln \Gamma_{N_1}}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} dE_1 + \left(\frac{\partial \ln \Gamma_{N_2}}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} dE_2 , \end{aligned}$$

und Erfüllen der Nebenbedingung,

$$dE = dE_1 + dE_2 = 0 ,$$

lässt sich erkennen, dass letztlich die Energieabhängigkeit der Entropie das thermische Gleichgewicht bestimmt:

$$\left(\frac{\partial S_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} (E_1 = \widehat{E}_1) \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial S_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} (E_2 = \widehat{E}_2) . \quad (1.88)$$

Wir definieren:

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{k_B}{\Gamma_N(E, V)} \left(\frac{\partial \Gamma_N(E, V)}{\partial E} \right)_{V, N} , \quad (1.89)$$

T : **Temperatur** .

Temperatur entspricht also im Sinne der Statistischen Physik der relativen Änderung des Phasenvolumens einer mikrokanonischen Gesamtheit mit der Energie. Das klingt sehr abstrakt und weit hergeholt. Aufschlussreicher ist da schon die Interpretation der Gleichgewichtsbedingung (1.88). Zwei beliebige Untersysteme eines isolierten Gesamtsystems mit thermischem Kontakt befinden sich *im thermischen Gleichgewicht*, wenn sie gleiche Temperatur besitzen. Die beiden Untersysteme wurden an keiner Stelle der Ableitung in irgendeiner Weise spezifiziert. Wir können deshalb verallgemeinern:

In einem isolierten System herrscht im thermischen Gleichgewicht an allen Orten gleiche Temperatur!

Genau diesen Sachverhalt haben wir aber in der phänomenologischen Thermodynamik als Gleichgewichtsbedingung für isolierte Systeme kennen gelernt. Die durch (1.89) eingeführte Größe T ist in der Tat die absolute Temperatur der Thermodynamik. Formal denselben Zusammenhang zwischen Temperatur, Entropie und (innerer) Energie hatten wir auch dort gefunden ((3.5), Bd. 4).

Mit (1.71) hat das Produkt $k_B T$, das in der Statistischen Physik üblicherweise zu

$$k_B T \equiv \frac{1}{\beta} \quad (1.90)$$

abgekürzt wird, die Dimension *Energie*. Die Wahl der *Boltzmann-Konstanten* k_B als Koeffizient in der Definition (1.71) für die Entropie sorgt dafür, dass T die Einheit (*Celsius-, Kelvin-)Grad* erhält.

Wir haben für die Überlegungen, die zu den Aussagen (1.87) und (1.88) geführt haben, die Darstellung (1.71) für die statistische Entropie benutzt. Wir wollen dieses Kapitel mit dem Beweis schließen, dass für die *asymptotisch großen* Systeme der Statistischen Physik die Formulierungen (1.73) und (1.74) zu (1.71) äquivalent sind. Der Beweisgang ist ganz ähnlich dem, mit dem wir die Additivität der Entropie nachgewiesen haben.

Wenn die Hyperfläche $H = E$ geschlossen ist, dann können wir das von ihr eingeschlossene Phasenvolumen (1.48) in *Scheiben* der Dicke Δ zerlegen und abschätzen:

$$\varphi_N(E, V) \leq n_0 \Gamma_N(E, V) .$$

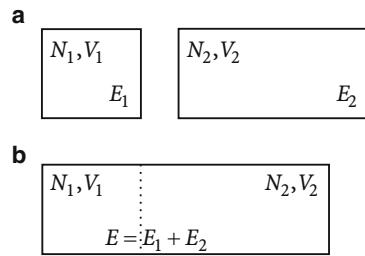
Die *oberste* Schicht ist $\Gamma_N(E, V)$, die das größte Volumen enthält. n_0 ist die Zahl der *Scheiben*. Da H nach unten beschränkt ist, wird n_0 bei endlichem Δ ebenfalls endlich und höchstens von der Größenordnung N sein. (Man erinnere sich an die Begründung der *Energieunschärfe* Δ in Abschn. 1.1.1). In

$$\ln \varphi_N(E, V) \leq \ln n_0 + \ln \Gamma_N(E, V)$$

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

Abb. 1.9 Zusammensetzung

zweier zunächst isolierter Teilsysteme (**a**) zu einem isolierten Gesamtsystem mit thermischen Kontakt der beiden Untersysteme (**b**)



kann deshalb bei makroskopischen Systemen ($N \rightarrow \infty$) der erste Summand auf der rechten Seite gegenüber dem zu N proportionalen zweiten vernachlässigt werden, was die Äquivalenz von (1.73) und (1.71) beweist. Außerdem gilt nach (1.51):

$$k_B \ln \Gamma_N(E, V) = k_B \ln(\Delta D_N(E, V)) = k_B \ln \Delta + k_B \ln D_N(E, V).$$

Da $\ln \Delta$ von N unabhängig ist, ist hier der erste gegenüber dem zweiten Summanden asymptotisch ($N \rightarrow \infty$) vernachlässigbar. Damit ist auch (1.74) gezeigt. Die statistische Entropie ist also **nicht** von Δ abhängig, wie die Definition (1.71) zunächst vermuten ließ.

1.3.3 Zweiter Hauptsatz

Um die *statistische Entropie* (1.71) tatsächlich mit der *thermodynamischen* identifizieren zu können, müssen wir noch die Gültigkeit des *zweiten Hauptsatzes* nachweisen. Da sich unsere bisherigen Definitionen und Schlussfolgerungen ausschließlich auf isolierte Systeme bezogen, bleibt demnach zu verifizieren, **dass bei allen, innerhalb eines isolierten Systems ablaufenden Prozessen die Entropie nicht abnimmt**. Nach den Vorbereitungen des letzten Abschnitts ist der Beweis nicht mehr sehr schwierig.

Gegeben seien zwei zunächst isolierte Systeme 1 und 2, deren zugehörige mikrokanonische Gesamtheiten die Phasenvolumina

$$\Gamma_{N_1}(E_1, V_1) \quad \text{und} \quad \Gamma_{N_2}(E_2, V_2)$$

besetzen. Das dem Gesamtsystem zuzuschreibende Phasenvolumen beträgt dann gemäß (1.78):

$$\Gamma_N^{(a)}(E, V) = \Gamma_{N_1}(E_1, V_1) \Gamma_{N_2}(E_2, V_2). \quad (1.91)$$

Dies führt zu der Entropie

$$S^{(a)}(E, V, N) = k_B \ln \Gamma_{N_1}(E_1, V_1) + k_B \ln \Gamma_{N_2}(E_2, V_2).$$

Im nächsten Schritt (b) lassen wir **thermischen Kontakt** und damit **Energiefluktuationen** zwischen den Systemen zu. Der Anfangszustand entspricht (1.91), der Endzustand nach Einstellen des thermischen Gleichgewichts besitzt dagegen ein Phasenvolumen der Art (1.82),

$$\Gamma_N^{(b)}(E, V) = \sum_{\Delta E} \Gamma_{N_1}(E_1 + \Delta E, V_1) \Gamma_{N_2}(E_2 - \Delta E, V_2), \quad (1.92)$$

wobei über alle möglichen Energieaustauschwerte ΔE summiert (bzw. integriert) wird. Der Anfangszustand (a) wird in dieser Summe durch einen einzigen, den $\Delta E=0$ -Term, repräsentiert. Sämtliche Summanden sind positiv, womit völlig klar ist, dass das Phasenvolumen $\Gamma_N(E, V)$ und damit auch die Entropie beim Übergang (a) \rightarrow (b), der die irreversible Einstellung des thermischen Gleichgewichts bedeutet, nicht abnehmen kann. Wenn die beiden Systeme vorher (a) nicht auf gleicher Temperatur waren, so wird nach unseren Überlegungen zu (1.87) unter den Summanden in (1.92) ein maximaler Term mit $\Delta E \neq 0$ sein, der die anderen stark dominiert und den Gleichgewichtszustand markiert. Dieser wird für die eigentliche Entropiezunahme sorgen. **Die Entropie hat also auf jeden Fall die Tendenz zuzunehmen.** Dabei ist eigentlich nicht so entscheidend, dass in (1.92) gegenüber (1.91) zusätzliche positiv-definite Summanden auftreten, sondern dass darunter ein extrem dominanter ist. Natürlich reicht der erste Teil der Aussage zum Beweis der Entropiezunahme völlig aus, nur müssen wir daran denken, dass wir ja als Entropie des Endgleichgewichtszustandes nicht den *exakten* Ausdruck (1.92) verwenden, sondern unter Vernachlässigung von Beiträgen der Größenordnung ($\ln N$) nur den maximalen Summanden. Andernfalls dürften wir auch die Extensivität der Entropie (1.87) nicht annehmen.

Die eigentliche Ursache für die Entropiezunahme ist qualitativ sehr einfach zu verstehen. Im Anfangszustand (a) sind dem Gesamtsystem mit $E_1 < H_1 < E_1 + \Delta_1$ und $E_2 < H_2 < E_2 + \Delta_2$ **zwei** Bedingungen auferlegt, im Endzustand (b) nur noch **eine**: $E_1 + E_2 < H < E_1 + E_2 + \Delta$. Weniger einschränkende Randbedingungen bedeuten aber, dass dem System mehr Zustände zugänglich sind. Es steht ihm also ein größeres Phasenvolumen zur Verfügung, was eine größere Entropie bedeutet. Aus diesem Grund gelten die obigen Überlegungen nicht nur für Energiefluktuationen, sondern auch bei Teilchen- oder Volumenaustausch.

Nachdem wir die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes für die in (1.71) definierte Entropie nachgewiesen haben, können wir auch Aussagen darüber machen, in welcher **Richtung** Energie zwischen den Systemen ausgetauscht wird. Die beiden eben diskutierten Systeme mögen sich vor dem Kontakt auf verschiedenen Temperaturen befinden. Es sei $T_1 > T_2$. Wenn nun der Energieaustausch ohne Teilchen- und Volumenänderungen bei zudem konstanter Gesamtenergie ($\Delta E_1 = -\Delta E_2$) vonstatten geht, dann muss gelten:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} \Delta E_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} \Delta E_2 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta E_1 \stackrel{!}{\geq} 0. \end{aligned}$$

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

Diese Ungleichung ist nur für $\Delta E_1 \leq 0$ erfüllbar. Die Energie von System 1 nimmt also ab. Es ist Energie vom System höherer auf das System tieferer Temperatur übergegangen. Auch dieses deckt sich mit den Aussagen der phänomenologischen Thermodynamik.

Wir haben nun bereits eine Reihe von wichtigen Argumenten zusammengetragen, die dafür sprechen, dass die *statistische Entropie* mit der *thermodynamischen Entropie* identisch ist.

Die Beweiskette ist allerdings noch nicht ganz lückenlos. So haben wir zwischen den beiden Untersystemen des isolierten Gesamtsystems bislang nur Energiefluktuation durch thermischen Kontakt zugelassen, Teilchen- oder Volumenaustausch aber ausgeschlossen. Wir konnten damit eine wichtige Aussage der Thermodynamik statistisch begründen, dass nämlich in einem isolierten System im Gleichgewicht an allen Orten gleiche Temperatur herrscht. Die Gleichgewichtsbedingung für isolierte Systeme schließt aber bekanntlich in der Thermodynamik noch zwei weitere Aussagen ((3.72), Bd. 4) ein, die das *chemische Potential* und den *Druck* betreffen. Diese haben etwas mit den bislang nicht berücksichtigten Teilchen- und Volumenfluktuationen zu tun. Das soll in den nächsten Abschnitten untersucht werden.

1.3.4 Chemisches Potential

Wir wollen in der zu Beginn des Abschn. 1.3.3 betrachteten *Versuchsanordnung* zwischen den beiden Teilsystemen 1 und 2 nun auch einen **Teilchenaustauschkontakt** zulassen. Damit ist nur noch die Gesamtteilchenzahl N des isolierten *Übersystems* konstant; N_1 und N_2 sind es dagegen nicht mehr:

$$\begin{aligned} E = E_1 + E_2 = \text{const} &\iff dE_1 = -dE_2, \\ N = N_1 + N_2 = \text{const} &\iff dN_1 = -dN_2. \end{aligned} \quad (1.93)$$

Der Anfangszustand (a) ist derselbe wie im Beispiel des vorigen Kapitels. Ihm ist das Phasenvolumen (1.91) zugeordnet. Für den Endzustand (b) gilt nun aber anstelle von (1.92):

$$\Gamma_N^{(b)}(E, V) = \sum_{E_1, N_1} \Gamma_{N_1}(E_1, V_1) \Gamma_{N_2=N-N_1}(E_2 = E - E_1, V_2). \quad (1.94)$$

Dem **Gleichgewichtszustand** entspricht wiederum die Konfiguration $(E_1, N_1; E_2, N_2)$, der das maximale Phasenvolumen zur Verfügung steht. Wir bestimmen den maximalen Summanden in (1.94) durch die Bedingung:

$$\begin{aligned} 0 \stackrel{!}{=} d(\Gamma_{N_1} \Gamma_{N_2}) &= \left[\left(\frac{\partial \Gamma_{N_1}}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} dN_1 + \left(\frac{\partial \Gamma_{N_1}}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} dE_1 \right] \Gamma_{N_2} \\ &+ \Gamma_{N_1} \left[\left(\frac{\partial \Gamma_{N_2}}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} dN_2 + \left(\frac{\partial \Gamma_{N_2}}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} dE_2 \right]. \end{aligned}$$

Wir teilen durch $\Gamma_{N_1} \Gamma_{N_2}$, nutzen die Randbedingungen (1.93) aus und verwenden die Definition (1.71) der Entropie:

$$0 = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} \right] dN_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \right] dE_1 .$$

Da N_1 und E_1 unabhängige Variable sind, muss jeder Summand für sich bereits verschwinden. Über den zweiten wird das *alte* Ergebnis (1.88) reproduziert, demzufolge im thermischen Gleichgewicht die beiden in Kontakt stehenden Systeme die gleiche Temperatur aufweisen:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} .$$

Der erste Summand führt dagegen zu einer *neuen* Bedingung:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} . \quad (1.95)$$

Wir definieren formal wie in der Thermodynamik:

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} ; \quad \text{chemisches Potential.} \quad (1.96)$$

Damit lautet (1.95):

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

oder wegen $T_1 = T_2$ gleichbedeutend:

$$\mu_1 = \mu_2 . \quad (1.97)$$

Wie schon nach (1.88) bezüglich der Temperatur lässt sich diese Aussage verallgemeinern:

In einem isolierten System herrscht im thermischen Gleichgewicht an allen Stellen gleiches chemisches Potential!

Diese Aussage deckt sich mit der entsprechenden der phänomenologischen Thermodynamik; für uns ein weiterer Hinweis darauf, dass die *statistischen* Definitionen von Entropie, Temperatur und chemischem Potential mit den thermodynamischen *Vorstellungen* konsistent sind. Das chemische Potential μ kann nun jedoch, wenn (1.71) und (1.89) in (1.96) eingesetzt werden, *mikroskopisch* über das Phasenvolumen $\Gamma_N(E, V)$ aus der Hamilton-Funktion des Systems berechnet werden:

$$\mu = - \left(\frac{\partial \Gamma_N}{\partial N} \right)_{E, V} \left[\left(\frac{\partial \Gamma_N}{\partial E} \right)_{N, V} \right]^{-1} . \quad (1.98)$$

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

Nun fehlt uns zur vollständigen Äquivalenz der Gleichgewichtsbedingungen des isolierten Systems in Statistischer Physik und Thermodynamik noch eine (1.97) bzw. (1.88) entsprechende Aussage zum *Druck*. Bei diesem haben wir allerdings nicht mehr die Freiheit, ihn wie T und μ *statistisch zu definieren*. *Druck* ist eine mechanische Größe und damit im Gegensatz zu μ und T durch die Gesetzmäßigkeiten der Klassischen Mechanik bereits unverrückbar vorgegeben. Nach den Regeln der Statistischen Physik werden wir die entsprechende Phasenraumfunktion mit der mikrokanonischen Gesamtheit zu mitteln haben. Wir zeigen im nächsten Abschnitt, dass der *thermodynamische Zusammenhang*

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (1.99)$$

auch *statistisch korrekt* bleibt. Damit ist gemeint, dass, wenn wir auf der rechten Seite dieser Beziehung die *statistischen* Definitionen für T und S einsetzen, sich die *mechanische* Definition des Drucks ergibt.

1.3.5 Grundrelation der Thermodynamik

Die Hamilton-Funktion eines Systems kann außer von ihren dynamischen Variablen (\mathbf{q}, \mathbf{p}) auch noch von so genannten **äußeren Parametern** abhängen. Darunter versteht man solche Größen, die sich bei der durch die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (1.13) bestimmten dynamischen Bewegung des Systems im Phasenraum nicht ändern, die jedoch von *außen einstellbar* sind und deren Variation natürlich die Systemeigenschaften beeinflusst. Das nahe liegendste Beispiel ist das Volumen V eines Gefäßes, in dem sich die N Teilchen eines Gases bewegen:

$$H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; V). \quad (1.100)$$

Wenn ein Eingriff in das physikalische System ausschließlich über die *äußeren Parameter* erfolgt, nennt man ihn **adiabatisch** (s. Aufgabe 1.3.7). Um zu sehen, wie der *Druck* in die statistische Beschreibung einzubeziehen ist, betrachten wir eine solche adiabatische Zustandsänderung für ein System, das durch eine Hamilton-Funktion vom Typ (1.100) beschrieben wird. In der Klassischen Mechanik stellt der Druck die negative partielle Ableitung von H nach dem äußeren Parameter *Volumen* dar. Das bedeutet für die Statistische Physik,

Druck

$$p = - \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right), \quad (1.101)$$

Kapitel 1

wobei die Klammer $\langle \dots \rangle$ gemäß (1.26) Mittelung über die mikrokanonische Gesamtheit bedeutet. Diese Definition ist uns vorgegeben. Wir wollen untersuchen, ob sie zu (1.99) äquivalent ist, ob der Druck also in der Tat durch die *statistischen* Größen S und T ausgedrückt werden kann. Ausgangspunkt sei die Darstellung (1.99), in die wir (1.73) für die Entropie und (1.48) für das Phasenvolumen einsetzen:

$$\begin{aligned} p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{k_B T}{\varphi_N(E, V)} \frac{\partial}{\partial V} \varphi_N(E, V) \\ &= \frac{k_B T}{\varphi_N(E, V)} \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\alpha}{\Delta V} \left[\iint_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; V + \Delta V) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p - \iint_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; V) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p \right]. \end{aligned}$$

Mit

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; V + \Delta V) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; V) + \Delta V \frac{\partial H}{\partial V} + \dots$$

folgt weiter:

$$p = \frac{k_B T}{\varphi_N(E, V)} \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\alpha}{\Delta V} \iint_{E \leq H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; V) \leq E - \Delta V (\partial H / \partial V)} d^{3N} q d^{3N} p.$$

Für das Volumenintegral auf der rechten Seite benutzen wir die zu (1.54) analoge Formulierung als Flächenintegral:

$$\begin{aligned} p &= \frac{k_B T}{\varphi_N(E, V)} \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\alpha}{\Delta V} \int_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; V) = E} \frac{df_E}{|\nabla H|} \int_E^{E - \Delta V (\partial H / \partial V)} dE' \\ &= \frac{k_B T}{\varphi_N(E, V)} \alpha \int_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; V) = E} \frac{df_E}{|\nabla H|} \left(-\frac{\partial H}{\partial V} \right) \\ &= \frac{k_B T}{\varphi_N(E, V)} D_N(E, V) \left(-\frac{\partial H}{\partial V} \right). \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir die Darstellung (1.56) des mikrokanonischen Scharmittelwerts verwendet. Mit der Zustandsdichte $D_N(E, V)$ nach (1.50) folgt weiter:

$$\begin{aligned} p &= \left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \frac{k_B T}{\varphi_N(E)} \left(\frac{\partial \varphi_N(E, V)}{\partial E} \right)_{V,N} \\ &= \left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle T \left(\frac{\partial (k_B \ln \varphi_N(E, V))}{\partial E} \right)_{V,N} \\ &\stackrel{(1.73)}{=} \left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle T \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right)_{V,N} \\ &\stackrel{(1.89)}{=} \left\langle -\frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle. \end{aligned}$$

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

Damit ist also in der Tat die *statistische* Definition (1.99) des Drucks auf die mechanische Formulierung (1.101) zurückgeführt. Der Druck p ist nun über (1.99) in die Statistische Physik eingeführt, wobei wir uns soeben von der Widerspruchsfreiheit zu den Vorgaben der Klassischen Mechanik überzeugt haben.

Gleichermaßen wichtig für die Thermodynamik wie für die Statistische Physik des Gleichgewichts ist der Begriff der

- ▶ **quasistatischen Zustandsänderung.**

Darunter versteht man in der Statistischen Physik eine stetige und so langsame Variation von E , V und N , dass sich in jedem Moment eine *mikrokanonische Gesamtheit* definieren lässt. Wenn sich diese Größen ändern, dann ist natürlich streng genommen das System nicht mehr isoliert. Eine solche Änderung kann ja nur durch *Einfluss von außen* zustande kommen. Wie bereits zur Begründung von (1.80) ausgeführt, kommt es aber auf die Zeit, die der Prozess benötigt, in der Gleichgewichtsstatistik gar nicht an. Der Ablauf lässt sich deswegen so extrem langsam gestalten, dass ein minimaler *Einfluss von außen* ausreicht und in jedem Moment das System als isoliert und im Gleichgewicht gelten kann. Es ist also insbesondere in jedem Moment des Ablaufs der *quasistatischen Zustandsänderung* eine Entropie definierbar. Für eine infinitesimale Änderung derselben muss dann gelten:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN .$$

Mit (1.89), (1.96) und (1.99) ist das aber nichts anderes als der **Erste Hauptsatz der Thermodynamik**,

$$T dS = dE + p dV - \mu dN , \quad (1.102)$$

den wir hier speziell für ein Gas aus N Teilchen im Volumen V abgeleitet haben. – Nehmen wir noch die Gültigkeit des Zweiten Hauptsatzes (Abschn. 1.3.3) an, so bestätigt sich die **Grundrelation der Thermodynamik**, die einer Zusammenfassung der beiden ersten Hauptsätze entspricht ((2.55), Bd. 4):

$$T dS \geq dE + p dV - \mu dN . \quad (1.103)$$

Der Dritte Hauptsatz ist *quantenmechanischer Natur*. Wir behandeln ihn deshalb erst in Kap. 2.

Damit haben wir unser Ziel erreicht. Die Grundrelation, und infolgedessen die gesamte makroskopische Thermodynamik, konnte *statistisch begründet* werden. Alle Observablen lassen sich über *Phasenvolumen* und *Hamilton-Funktion* auf mikroskopische Wechselwirkungen zurückführen.

Das **Lösungskonzept** der Statistischen Physik besteht demnach aus den folgenden Teilschritten:

1. Formulierung der Hamilton-Funktion

$$H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; z)$$

z: äußerer Parameter, z. B. $z = V$

durch Spezifizierung der mikroskopischen Wechselwirkungen.

2. **Phasenvolumen** $\varphi_N(E, V)$ bzw. $\Gamma_N(E, V)$ mit H bestimmen!
3. Ableitung der **Entropie** $S = S(E, V, N)$ aus $\varphi_N(E, V)$ mit (1.73) oder aus $\Gamma_N(E, V)$ mit (1.71)!
4. Festlegung der **Temperatur** T nach (1.89), des **chemischen Potentials** μ nach (1.98) und des **Drucks** p nach (1.99)!
5. Bestimmung der

$$\text{inneren Energie: } U = \langle H \rangle. \quad (1.104)$$

Wegen (1.57), $\langle H \rangle = E$, ergibt sich U durch Auflösen von 3 nach E :

$$U = E(S, V, N). \quad (1.105)$$

6. Durch Legendre-Transformation die anderen **thermodynamischen Potentiale** festlegen:

$$\text{freie Energie: } F(T, V, N) = U - TS, \quad (1.106)$$

$$\text{Enthalpie: } \hat{H}(S, p, N) = U + pV, \quad (1.107)$$

$$\text{freie (Gibb'sche) Enthalpie: } G(T, p, N) = U + pV - TS. \quad (1.108)$$

7. Für die weitere Auswertung die bekannten Gesetzmäßigkeiten der phänomenologischen Thermodynamik (Bd. 4) verwenden!

Motivation für die Einführung und Diskussion des Drucks zu Beginn dieses Kapitels war die noch fehlende dritte Gleichgewichtsbedingung für das isolierte System. Wegen 7 kann nun aber der Beweis, dass

- in einem isolierten System im Gleichgewicht an jedem Ort gleicher Druck herrscht,

wortwörtlich aus der Thermodynamik übernommen werden ((3.71), (3.72), Bd. 4).

1.3.6 Gleichverteilungssatz

Mit der bislang entwickelten Statistischen Physik sind wir bereits in der Lage, über die mikrokanonische Gesamtheit einige wichtige thermodynamische Folgerungen abzuleiten.

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

Das soll in diesem Abschnitt am Beispiel eines *verallgemeinerten Gleichverteilungssatzes* demonstriert werden.

Es soll für ein klassisches System mit der Hamilton-Funktion $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ der statistische Mittelwert

$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle; \quad \pi_i \in \{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$$

im Rahmen der mikrokanonischen Gesamtheit berechnet werden. Nach (1.52) ist also auszuwerten:

$$\begin{aligned} \left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle &= \frac{\iint_{E < H < E+\Delta} d^s q d^s p \pi_i (\partial H / \partial \pi_j)}{\iint_{E < H < E+\Delta} d^s q d^s p} \\ &= \frac{\alpha \Delta}{\Delta D(E)} \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \iint_{H < E} d^s q d^s p \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\}. \end{aligned} \quad (1.109)$$

Wir formen zunächst die geschweifte Klammer mithilfe einer partiellen Integration um:

$$\begin{aligned} \iint_{H < E} d^s q d^s p \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} &= \iint_{H < E} d^s q d^s p \pi_i \frac{\partial}{\partial \pi_j} (H - E) \\ &= \iint_{H < E} d^s q d^s p \frac{\partial}{\partial \pi_j} (\pi_i (H - E)) - \iint_{H < E} d^s q d^s p (H - E) \frac{\partial \pi_i}{\partial \pi_j}. \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt konnten wir die Konstante E in den Integranden einbringen, da wegen $dE/d\pi_j = 0$ ihr Beitrag verschwindet. π_j ist eine der $2s$ Integrationsvariablen $\{q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s\}$. Der ausintegrierte erste Summand ist deshalb gleich Null, da die Integrationsgrenzen bei festgehaltenen anderen Variablen $\{\pi_i, i \neq j\}$ gerade durch $H(\dots, \pi_j, \dots) = E$ gegeben sind. Der verbleibende zweite Summand wird in (1.109) eingesetzt:

$$\begin{aligned} \left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle &= \delta_{ij} \frac{\alpha}{D(E)} \frac{\partial}{\partial E} \iint_{H < E} d^s q d^s p (E - H) \\ &= \delta_{ij} \frac{\alpha}{D(E)} \left[\left(1 + E \frac{\partial}{\partial E} \right) \iint_{H < E} d^s q d^s p - \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \iint_{E < H < E+\Delta E} d^s q d^s p H \right]. \end{aligned}$$

Der zweite und der dritte Summand heben sich auf:

$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{\varphi(E)}{D(E)} = \frac{\delta_{ij}}{(1/\varphi(E))(\partial/\partial E)\varphi(E)} = \frac{\delta_{ij}}{(\partial/\partial E) \ln \varphi(E)} \stackrel{(1.73)}{=} \frac{\delta_{ij} k_B}{(\partial/\partial E) S(E)}.$$

Setzen wir noch die Definition (1.89) der Temperatur ein, so haben wir den

verallgemeinerten Gleichverteilungssatz

$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T; \quad (\pi_i \in \{q, p\}) \quad (1.110)$$

abgeleitet, der mit den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (1.13) auch in der Form

$$\langle p_i \dot{q}_i \rangle = -\langle q_i \dot{p}_i \rangle = k_B T; \quad i = 1, 2, \dots, s \quad (1.111)$$

geschrieben werden kann.

Wertet man (1.110) speziell für ein N -Teilchen-System aus,

$$\begin{aligned} q_i &= x_i; & i = 1, \dots, 3N: \text{ kartesische Ortskoordinaten,} \\ p_i &= m_i \dot{x}_i; & \dot{p}_i = -\frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i}; & \hat{V}: \text{ Potential,} \end{aligned}$$

so ergibt sich die Aussage, dass der statistische Mittelwert des *Virials der Kräfte* ((2.33), Bd. 2) proportional zur Anzahl der Freiheitsgrade ($3N$) und proportional zur Temperatur ist:

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} \right\rangle = -\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i \right\rangle = 3Nk_B T. \quad (1.112)$$

Berechnen wir noch den Mittelwert der kinetischen Energie,

$$\langle \hat{T} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \langle \dot{q}_i p_i \rangle = \frac{3N}{2} k_B T, \quad (1.113)$$

so erhalten wir den **Gleichverteilungssatz der Energie**, der besagt, dass jeder Freiheitsgrad im Mittel $1/2 k_B T$ zur kinetischen Energie beiträgt. Ganz nebenbei macht das Resultat (1.113) die in (1.89) abstrakt definierte statistische Temperatur erstmals *anschaulich* und messbar.

Wenn wir schließlich noch (1.112) und (1.113) kombinieren, so erkennen wir den aus der Klassischen Mechanik bekannten **Virialsatz**, ((3.33), Bd. 1), demzufolge der Mittelwert der kinetischen Energie gleich dem halben Virial des Systems ist:

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial x_i} \right\rangle. \quad (1.114)$$

Beachten Sie, dass wir diesen Satz in der Klassischen Mechanik (Bd. 1) für die entsprechenden **Zeitmittelwerte** bewiesen haben. Die grundlegende Annahme der Statistischen Physik, *Zeitmittel = Scharmittel*, findet also in diesem speziellen Fall ihre Bestätigung.

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

1.3.7 Ideales Gas

Wir besprechen als weiteres Beispiel das klassische ideale, d. h. wechselwirkungsfreie Gas, bestehend aus N Atomen ($\hat{=}$ Massenpunkten) im Volumen V . Wir wollen dabei den Lösungsweg so wählen, wie es am Ende von Abschn. 1.3.5 als *Rezept* beschrieben wurde. Der erste Programmpunkt besteht demnach in der Formulierung der Hamilton-Funktion:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \widehat{V}(q_1, \dots, q_{3N}). \quad (1.115)$$

Das Potential \widehat{V} soll die *Zwangsbedingung* realisieren, die die Teilchen im Volumen V hält, das wir uns z. B. als Kubus der Kantenlänge L vorstellen können. Die genaue Gestalt des Gefäßes spielt allerdings für das Folgende überhaupt keine Rolle. Wichtig ist, dass die Teilchen an den Wänden *elastisch* reflektiert werden, dass sich ihre kinetische Energie dabei also nicht ändert. Die Wände brauchen dann nicht explizit in die Betrachtungen einbezogen zu werden, sie realisieren lediglich das Potential

$$\widehat{V}(\mathbf{q}) = \begin{cases} 0, & \text{falls alle } |q_i| < \frac{L}{2}, \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.116)$$

Im nächsten Schritt muss das Phasenvolumen,

$$\varphi_N(E, V) = \alpha \iint_{H < E} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N},$$

berechnet werden. Wegen (1.116) können die Ortsintegrationen unmittelbar ausgeführt werden. Sie liefern offensichtlich einen Faktor V^N :

$$\varphi_N(E, V) = \alpha V^N \iint_{H < E} dp_1 \dots dp_{3N}. \quad (1.117)$$

Die Hamilton-Funktion hängt für Teilchen innerhalb des Volumens V nur von den Quadraten der Teilchenimpulse ab. Für alle Kombinationen, die

$$\sqrt{p_1^2 + \dots + p_{3N}^2} < \sqrt{2mE}$$

erfüllen, gilt $H < E$. Die entsprechenden Phasenpunkte gehören also zu $\varphi_N(E, V)$. Das verbleibende Vielfachintegral in (1.117) stellt somit eine Kugel im $3N$ -dimensionalen Impulsraum mit dem Radius

$$R = \sqrt{p_1^2 + \dots + p_{3N}^2} = \sqrt{2mE}$$

dar. Das Volumen einer solchen Kugel haben wir als Aufgabe 1.3.1 berechnet:

$$V_{3N}^{(p)} = C_{3N} (2mE)^{3N/2}.$$

Wir können o. B. d. A. N als gerade Zahl annehmen. Falls die Teilchenzahl tatsächlich ungerade sein sollte, so addieren (subtrahieren) wir ein Teilchen, ohne dabei wegen $N \approx 10^{22}$ die Physik des Systems auch nur im Geringsten zu beeinflussen. Für gerades N ist auch $3N$ gerade, und wir übernehmen aus Aufgabe 1.3.1:

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!}.$$

Damit ist das Phasenvolumen des idealen Gases berechnet:

$$\varphi_N(E, V) = \alpha^* \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2mE)^{3N/2}. \quad (1.118)$$

Wir haben noch nach (1.45) $\alpha = \alpha^*/h^{3N}$ eingesetzt. Mit der Definition (1.73) und der Stirling-Formel

$$\ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \approx \frac{3N}{2} \left(\ln \frac{3N}{2} - 1 \right),$$

lässt sich nun die **Entropie** des idealen Gases angeben:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \alpha^* + Nk_B \left\{ \ln \left[V \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\}. \quad (1.119)$$

In dieser Form ist die Entropie nur bis auf den Term $k_B \ln \alpha^*$ bestimmt. Wenn angenommen werden darf, dass es sich dabei um eine wirkliche Konstante handelt, dann würde uns diese Tatsache nicht sehr beunruhigen. Auch in der Thermodynamik (Bd. 4) sind nur Entropiedifferenzen relevant. Man würde dann *aus Bequemlichkeit* $\alpha^* = 1$ setzen. Diese Wahl führt aber zu Widersprüchen. So folgert die phänomenologische Thermodynamik aus der Extensivität der Entropie die so genannte *Homogenitätsrelation* ((3.39), Bd. 4):

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) \stackrel{!}{=} \lambda S(E, V, N); \quad \lambda \in \mathbf{R}. \quad (1.120)$$

Diese wird von (1.119) mit $\alpha^* = 1$ (oder $\alpha^* = \text{const}$) verletzt. Störend in (1.119) ist der $\ln V$ -Term. Die noch unbestimmte Größe α^* muss also etwas mehr darstellen als nur eine unwesentliche Konstante. Versuchen wir zunächst einmal, zusätzliche Information über α^* zu sammeln.

Die Energieableitung der Entropie sollte nach (1.89) auf die Temperatur führen. Mit der Annahme, dass α^* **nicht** von E abhängt, folgt aus (1.119):

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E}.$$

Das führt mit

$$U = E = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (1.121)$$

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

zu der exakten thermodynamischen Relation für die **innere Energie** des idealen Gases (*kalorische Zustandsgleichung*). Die Annahme der Energieunabhängigkeit von α^* scheint also gerechtfertigt zu sein. Sie führt nicht zu Konflikten mit der Thermodynamik. – Untersuchen wir auf dieselbe Weise die Volumenabhängigkeit! Unter der Annahme, dass α^* **nicht** von V abhängt, folgt mit (1.99) aus (1.119) für den Druck:

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = TNk_B \frac{1}{V} .$$

Das ist aber die korrekte *thermische Zustandsgleichung* des idealen Gases:

$$pV = Nk_B T . \quad (1.122)$$

Wir schließen daraus, dass α^* auch **keine** Funktion von V sein wird. Es bleibt also nur noch eine mögliche Teilchenzahlabhängigkeit. Wie müsste diese aussehen?

Die *Homogenitätsrelation* (1.120) wird wegen des Faktors V im Argument des Logarithmus von (1.119) verletzt, wenn $\alpha^* = 1$ gesetzt wird. Stünde dort die intensive Größe V/N anstelle von V , so wäre offenbar alles in Ordnung. Das lässt sich aber durch die Wahl

$$\alpha^* = \frac{1}{N!} \quad (1.123)$$

mithilfe der Stirling-Formel $\ln \alpha^* \approx -N (\ln N - 1)$ bewerkstelligen. Aus (1.119) wird dann nämlich:

$$S(E, V, N) = Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\} . \quad (1.124)$$

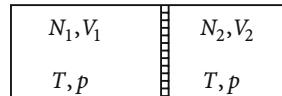
Diese Gleichung stellt sich in der Tat als der korrekte Entropieausdruck für das ideale Gas heraus. Nach ihren Entdeckern wird sie **Sackur-Tetrode-Gleichung** genannt. Aus ihr folgt durch Auflösen nach E das thermodynamische Potential *innere Energie* $U = E$ als Funktion seiner *natürlichen* Variablen S , V und N :

$$U(S, V, N) = N \left(\frac{3h^2}{4\pi m} \right) \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{2S}{3Nk_B} - \frac{5}{3} \right) . \quad (1.125)$$

Man macht sich leicht klar, dass dieses Ergebnis mit dem der phänomenologischen Thermodynamik ((3.44), Bd. 4) übereinstimmt, was als weitere Stütze des Ansatzes (1.123) angesehen werden muss. In der Thermodynamik hatten wir jedoch im Gegensatz zu (1.124) noch eine Entropiekonstante σ freilassen müssen. – Es deutet also einiges darauf hin, dass (1.123) tatsächlich die richtige Wahl für α^* ist. Wir wollen uns aber damit noch nicht zufrieden geben und nach weiteren Argumenten für (1.123) suchen.

Bereits für die phänomenologische Thermodynamik ergab sich bei der *Durchmischung zweier idealer Gase* ein schwerwiegendes Problem, das unter dem Stichwort **Gibb'sches**

Abb. 1.10 Anordnung zur Interpretation der Mischungsentropie zweier idealer Gase



Paradoxon bekannt ist. Wir wollen uns kurz an die Situation erinnern. Ein isoliertes System (Volumen $V = V_1 + V_2$, Teilchenzahl $N = N_1 + N_2$) sei zunächst durch eine Wand in zwei Kammern aufgeteilt, in denen sich bei gleicher Temperatur T zwei ideale Gase ($V_{1,2}$, $N_{1,2}$) befinden. Die Wand möge beweglich sein, sodass sich in den beiden Kammern auch der gleiche Druck p einstellt. Man interessiert sich nun für die Entropieänderung (**Mischungsentropie**), die sich nach Entfernen der Wand infolge Durchmischung der beiden Gase ergibt. Da die beiden Gase vorher gleichen Druck und gleiche Temperatur besaßen, wird sich an diesen beiden Größen auch nach der Durchmischung nichts geändert haben. Insbesondere gilt wegen (1.122):

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V} . \quad (1.126)$$

Für die Entropieänderung ergibt sich mit Formel (1.119) und $\alpha^* = 1$, wenn wir noch E/N nach (1.121) durch $(3/2)k_B T$ ersetzen:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{\text{nachher}} - S_{\text{vorher}} = \\ &= \sum_{i=1}^2 (S(T, V, N_i) - S(T, V_i, N_i)) \\ &= k_B \left[N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} \right] \end{aligned} \quad (1.127)$$

(s. (3.54), Bd. 4). Für zwei **verschiedene** Gase ist dieser Ausdruck durchaus korrekt und auch experimentell verifizierbar. Dasselbe Ergebnis liefert im Übrigen auch die *Sackur-Tetrode-Gleichung* (1.124).

Nun wird dasselbe Experiment mit zwei **gleichen** Gasen durchgeführt. Die „ $\alpha^* = 1$ -Formel“ (1.119) liefert dann als Mischungsentropie:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta S} &= S(T, V, N) - \sum_{i=1}^2 S(T, V_i, N_i) \\ &= N k_B \ln V - N_1 k_B \ln V_1 - N_2 k_B \ln V_2 \\ &= k_B \left[N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} \right] > 0 . \end{aligned}$$

Das ist derselbe Ausdruck wie der, der sich im Fall der Durchmischung **verschiedener** Gase ergibt (1.127). Diese Tatsache wird als *Gibbsches Paradoxon* bezeichnet. $\overline{\Delta S} > 0$ bei der Durchmischung **gleicher** Gase wäre in der Tat fatal, da dann ja die **Zustandsgröße Entropie** von der Vorgeschichte abhängig wäre. Je nachdem, ob der Zustand (N, V, T) durch

1.3 Anschluss an die Thermodynamik

Herausziehen einer Wand präpariert wurde oder nicht, ergäbe sich eine andere Entropie. Es wären sogar beliebig große Entropien machbar, wenn man nur *vorher* das Gefäß in hinreichend viele Kammern mit gleichem Druck und gleicher Temperatur zerlegt. – Die *richtige* Formel (1.124) für die Entropie kennt dagegen das Gibbsche Paradoxon nicht. Wegen (1.126) folgt:

$$\overline{\Delta S} = S(T, V, N) - \sum_{i=1}^2 S(T, V_i, N_i) = 0 . \quad (1.128)$$

Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Wahl (1.123) für α^* , die man auch als **korrekte Boltzmann-Abzählung** bezeichnet, exakt ist.

Mit ihr lautet nun das „richtige“ **Phasenvolumen** (1.44) der mikrokanonischen Gesamtheit für ein N -Teilchen-System im Volumen V :

$$\Gamma_N(E, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint_{E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + \Delta} d^{3N}q d^{3N}p . \quad (1.129)$$

Wir haben bisher den Faktor $1/N!$ mit Hinweisen darauf gerechtfertigt, dass ohne ihn gewisse Grundeigenschaften der Entropie verletzt würden. Es wäre natürlich wünschenswert, seine physikalische Bedeutung etwas unmittelbarer erkennen zu können. Insbesondere drängt sich die Frage auf, was denn passiert, wenn sich das System aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Teilchensorten zusammensetzt. Bleibt es dann bei dem Faktor $1/N!$, wobei $N = \sum_j N_j$ die Gesamtteilchenzahl ist, oder muss etwas anderes, vielleicht $\left[\prod_j N_j! \right]^{-1}$, gewählt werden?

Zur tieferen Begründung der *korrekten Boltzmann-Abzählung* müssen einige quantenmechanische Aspekte mitberücksichtigt werden. Die Quantenmechanik lehrt, dass die physikalischen Eigenschaften von Systemen aus *identischen* Teilchen und solchen aus *unterscheidbaren* Teilchen sehr verschieden sein können (Abschn. 8.2, Bd. 5 Teil 2). Typische Phänomene resultieren allein aus der Tatsache, dass die Vertauschung zweier identischer Teilchen keinen neuen Zustand ergibt. Präziser ausgedrückt: Alle Zustände der aus identischen Teilchen bestehenden Systeme sind (anti)symmetrisch gegenüber Teilchenvertauschungen. Das *Prinzip der Ununterscheidbarkeit* ist der Klassischen Physik eigentlich fremd. Alle *klassischen* Teilchen gelten als unterscheidbar und sind über die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen zu jeder beliebigen späteren Zeit identifizierbar. Das bedeutet insbesondere, dass die Vertauschung zweier Teilchen derselben Sorte klassisch einen neuen Zustand ergibt, obwohl die entsprechenden, so auseinander hervorgehenden Zustände makroskopisch durch keine Messung unterschieden werden können. Bei N Teilchen gibt es $N!$ Möglichkeiten für Vertauschungen dieser Art. Jeder Möglichkeit entspricht ein anderer klassischer Zustand. Das Phasenraumvolumen *bläht* sich in diesem Sinne auf; insbesondere auch dann, wenn durch Entfernen von Trennwänden, wie in unserem obigen Beispiel, die Vertauschungsmöglichkeiten zunehmen. Die Frage ist, ob dieses *Aufblähen* des Phasenraums physikalisch sinnvoll ist.

Wir haben bei der Beschäftigung mit der Quantenmechanik (Bd. 5) immer wieder die Klassische Mechanik als einen unter bestimmten Bedingungen korrekten Grenzfall der Quantenmechanik erkennen können. Man könnte deshalb vermuten, dass zumindest in dem hier interessierenden Zusammenhang das quantenmechanische *Prinzip der Ununterscheidbarkeit* identischer Teilchen beim Grenzübergang *Quantenmechanik* → Klassische Mechanik **nicht** verlorengeht. Wenn dem aber so ist, dann würde der Faktor $1/N!$ in (1.129) gerade das erwähnte *Aufblähen* des Phasenvolumens als Folge des Vertauschens identischer Teilchen ausgleichen und damit das Phasenraumvolumen der Anzahl wirklich verschiedener Zustände entsprechen lassen. Ferner würde es die oben gestellte Frage beantworten, was denn passiert, wenn sich das Gesamtsystem aus n_0 **verschiedenen** Teilchensorten zusammensetzt. Natürlich ändern nur die Vertauschungen innerhalb einer und derselben Sorte den Zustand nicht. Die entsprechende Verallgemeinerung zu (1.129) lautet also:

$$\Gamma_N(E, V) = \frac{1}{h^{3N} \prod_{j=1}^{n_0} N_j!} \iint_{E < H(q, p) < E + \Delta} d^{3N}q d^{3N}p. \quad (1.130)$$

Gleichung (1.129) ist als $n_0 = 1$ -Spezialfall hierin enthalten.

Dieselbe Schlussfolgerung, nämlich die Klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik realisiert zu sehen, macht auch die Wahl des Faktors h^{3N} zwingend, wobei h das wohldefinierte Planck'sche Wirkungsquantum ist. Diesen Faktor hatten wir in (1.45) ja zunächst nur *aus Dimensionsgründen* eingeführt.

1.3.8 Aufgaben

Aufgabe 1.3.1

- Für die Oberfläche $S_N(R)$ einer N -dimensionalen Kugel vom Radius R gilt:

$$S_N(R) = NC_N R^{N-1}.$$

Verifizieren Sie:

$$C_N = \begin{cases} \frac{\pi^{N/2}}{(N/2)!}, & \text{falls } N \text{ gerade,} \\ \frac{2(2\pi)^{(N-1)/2}}{N!!}, & \text{falls } N \text{ ungerade} \end{cases}$$

(Doppelfakultät: $N!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots N$).

- Demonstrieren Sie, dass für große Dimensionen N praktisch das gesamte Volumen der Kugel in einer dünnen Oberflächenschicht komprimiert ist.

Aufgabe 1.3.2

Bestimmen Sie für das Zwei-Niveau-System aus Aufgabe 1.2.9 die Entropie $S(E, N)$. Leiten Sie die Temperaturabhängigkeit der (inneren) Energie E ab und zeigen Sie, dass sich die Entropie durch

$$n(T) = \frac{1}{\exp(2\beta\varepsilon) + 1}$$

ausdrücken lässt. Welche Bedeutung hat $n(T)$? Wie verhält sich $S(T, N)$ für $T \rightarrow 0$?

Aufgabe 1.3.3

Das Phasenvolumen eines Gases aus N Teilchen im Volumen V sei durch

$$\Gamma_N(E, V) = f(N)V^N E^{3N/2}$$

gegeben.

1. Berechnen Sie die kalorische Zustandsgleichung:

$$U = E(T, V, N).$$

2. Berechnen Sie die thermische Zustandsgleichung:

$$p = p(T, V, N).$$

3. Zeigen Sie, dass für eine *adiabatische* Zustandsänderung ($S = \text{const}$, $N = \text{const}$)

$$pV^{5/3} = \text{const}$$

gilt.

Aufgabe 1.3.4

Betrachten Sie zwei ideale Gase in einem isolierten Kasten vom Volumen V (Teilchenzahlen N_1, N_2 ; Teilchenmassen m_1, m_2).

1. Leiten Sie aus dem Phasenvolumen (Zustandssumme) $\varphi_N(E, V)$ des Gesamtsystems Bedingungen für das thermische Gleichgewicht ab!
2. Wie verhalten sich die Temperaturen T_1, T_2 der beiden Gase zu der des Gesamtsystems?
3. Wie berechnet sich der gesamte Gasdruck p aus den Partialdrucken p_1, p_2 der Teulgase?

Aufgabe 1.3.5

Betrachten Sie wie in Aufgabe 1.2.6 ein System von N wechselwirkungsfreien Teilchen der Masse m , die sich in der xy -Ebene in dem Potential

$$V(x, y) = \begin{cases} 0, & \text{falls } 0 \leq x \leq x_0; 0 \leq y \leq y_0, \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

bewegen.

- Zeigen Sie die Äquivalenz der beiden Darstellungen (1.71) und (1.73) der Entropie für große Teilchenzahlen N :

$$S(E, V, N) = k_B \ln \varphi_N(E, V),$$

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Gamma_N(E, V).$$

- Berechnen Sie die Temperatur T und geben Sie die Entropie S und die freie Energie F in den Variablen T, V und N an. – Wählen Sie dazu für die bei der Definition des Phasenvolumens (1.45) noch nicht festgelegte Größe α^* :

$$\alpha^* = \frac{1}{N!} \quad (\text{s. (1.129)}).$$

- Bestimmen Sie das chemische Potential $\mu = \mu(E, V, N)$ und vergleichen Sie das Ergebnis mit der thermodynamischen Relation:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \mu(T, V, N).$$

Aufgabe 1.3.6

Gegeben sei ein System von N unabhängigen linearen harmonischen Oszillatoren.

- Berechnen Sie das Phasenvolumen $\varphi_N(E)$.
- Geben Sie die Entropie $S(E, N)$ an und berechnen Sie die Temperatur $T = T(E, N)$. (V ist in diesem Beispiel **kein äußerer Parameter!**)

Aufgabe 1.3.7

Die Hamilton-Funktion eines isolierten thermodynamischen Systems hänge außer von den kanonischen Variablen q und p noch von den *äußeren* Parametern

z_1, z_2, \dots, z_n ab:

$$H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; z_1, z_2, \dots, z_n) .$$

Zeigen Sie, dass für die Änderung $(dU)_{\text{ad}}$ der inneren Energie $U = \langle H \rangle$ bei einer *rein adiabatischen* Zustandsänderung gilt:

$$(dU)_{\text{ad}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial z_i} \right) dz_i .$$

Aufgabe 1.3.8

- Berechnen Sie für das in der vorigen Aufgabe beschriebene System die Änderung des Phasenvolumens

$$\varphi(E; z_1, z_2, \dots, z_n) = \alpha \iint_{\substack{d^s q d^s p \\ H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; z_1, \dots, z_n) \leq E}} d^s q d^s p$$

bei einer allgemeinen Änderung der Variablen:

$$E \rightarrow E + dE; \quad z_i \rightarrow z_i + dz_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) .$$

- Zeigen Sie, dass bei einer *rein adiabatischen* Zustandsänderung ($dE = (dU)_{\text{ad}}$) das Phasenvolumen unbeeinflusst bleibt. Man spricht von *adiabatischer Invarianz* des Phasenvolumens.

Aufgabe 1.3.9

Gegeben sei ein System aus N wechselwirkungsfreien Gasatomen im Volumen V (Kubus der Kantenlänge L). Dieses werde durch eine mikrokanonische Gesamtheit beschrieben, wobei unter Vernachlässigung der *Energieverschmierung* Δ für die Dichteveilungsfunktion

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \sim \delta[(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2) - 2mE] \quad \text{falls alle } |q_i| < \frac{L}{2}$$

angenommen werden darf.

- Zeigen Sie, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein herausgegriffenes Teilchen eine Geschwindigkeitskomponente im Intervall $(v_1; v_1 + dv_1)$ besitzt, durch die *Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung*

$$w(v_1) dv_1 = C \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2k_B T}\right) dv_1$$

gegeben ist ($C = \text{Normierungskonstante}$).

2. Wie lautet die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Geschwindigkeitsbetrag v eines Teilchens?
3. Welches ist der wahrscheinlichste Geschwindigkeitsbetrag?
4. Berechnen Sie $\langle v \rangle$, $\langle v^2 \rangle$ und $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Aufgabe 1.3.10

Die Funktionen $f(E) = E^N$ mit $N = \mathcal{O}(10^{23})$ und $\ln f(E)$ sollen um $E = E_0$ in eine Taylor-Reihe entwickelt werden. Welche Bedingungen müssen erfüllt sein, damit der Term erster Ordnung sehr klein gegenüber dem nullter Ordnung ist? Für welche der beiden Funktionen ist eine Taylor-Reihe demnach sinnvoller?

Aufgabe 1.3.11

Berechnen Sie die Zustandsdichte $D_N(E, V)$ des idealen Gases (N Teilchen im Volumen V). Benutzen Sie die Definition (1.74) der Entropie,

$$S(E, V, N) = k_B \ln D_N(E, V),$$

um über die Zustandsdichte die Temperatur des Gases zu berechnen. Wie unterscheidet sich diese von der mithilfe des Phasenvolumens $\varphi_N(E, V)$ berechneten Temperatur (1.121)?

1.4 Kanonische Gesamtheit

In der *mikrokanonischen Gesamtheit* ist der aussondernde Gesichtspunkt für die zum statistischen Ensemble gehörenden Systeme, dass sie, abgesehen von einer kleinen *Unschärfe* Δ , sämtlich dieselbe Energie haben:

mikrokanonische Gesamtheit:

$$E \approx \text{const}, \quad V = \text{const}, \quad N = \text{const}.$$

1.4 Kanonische Gesamtheit

Diese Gesamtheit ist somit der Beschreibung eines isolierten oder quasiisolierten Systems angemessen. Aus den vorgegebenen Größen E , V und N werden die Entropie und die Grundrelation der Thermodynamik abgeleitet. – Häufig ist die (experimentelle) Ausgangssituation jedoch eine andere, bei der das betrachtete System in thermischem Kontakt mit einem *Wärmebad* steht. *Wärmebad* soll hier genauso verstanden werden wie in der Thermodynamik (Abschn. 1.1, Bd. 4), nämlich als ein sehr viel größeres System, dessen Energieinhalt sich durch den Kontakt mit dem Referenzsystem und den damit verbundenen Energiefluktuationen praktisch nicht ändert. Insbesondere definiert es für das Referenzsystem eine konstante Temperatur. Das zugehörige Statistische Ensemble nennt man

kanonische Gesamtheit:

$$T = \text{const} , \quad V = \text{const} , \quad N = \text{const} .$$

Die kanonische ist wie die mikrokanonische Gesamtheit durch eine bestimmte *Dichteverteilungsfunktion* $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ charakterisiert. Diese zu begründen wird der erste Programmepunkt dieses Kapitels sein; der zweite wird darin bestehen, die *statistische Äquivalenz* von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit zu demonstrieren. Letzteres ist unerlässlich, da die beiden Gesamtheiten ja völlig verschiedenen physikalischen Ausgangssituations entsprechen. – Ein drittes, wichtiges *Statistisches Ensemble*, nämlich die so genannte *großkanonische Gesamtheit*, soll in Abschn. 1.5 besprochen werden.

1.4.1 Zustandssumme

Unser Referenzsystem Σ_1 sei ein kleiner, aber doch *makroskopischer* Teil eines sehr großen, isolierten Systems, für das sich eine mikrokanonische Gesamtheit definieren lässt:

$$E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + \Delta .$$

Es befindet sich im thermischen Gleichgewicht. Das bedeutet (Abschn. 1.3.2), dass sich an jedem Punkt dieses *Übersystems* dieselbe Temperatur T eingestellt hat, insbesondere also auch in Σ_1 . Wir sind im Folgenden ausschließlich an den Eigenschaften von Σ_1 interessiert, das sich in *thermischem Kontakt* mit dem sehr viel größeren komplementären Teilsystem Σ_2 befindet. Es kann mit diesem also Energie austauschen **ohne** Teilchen- oder Volumenfluktuationen. Eine entsprechende Situation haben wir zum Beweis der Additivität der Entropie in Abschn. 1.3.2 bereits einmal diskutiert, nur sollen jetzt die in Frage kommenden Systeme Σ_1 und Σ_2 zwar beide makroskopisch, jedoch von unterschiedlicher Größenordnung sein.

Der *thermische Kontakt* muss natürlich durch Wechselwirkungen zwischen Σ_1 und Σ_2 bewerkstelligt werden. Wie zur Begründung von (1.82) dargelegt, kann diese Wechselwirkung

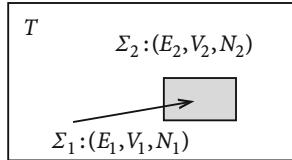


Abb. 1.11 Kleines System Σ_1 im Wärmebad eines isolierten Übersystems Σ_2 . Schematische Darstellung zur Interpretation der kanonischen Gesamtheit

jedoch als *asymptotisch klein* angenommen werden, da es auf den zeitlichen Ablauf bei der Einstellung des Gleichgewichts gar nicht ankommt, sodass in guter Näherung gilt:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \approx H_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) + H_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2). \quad (1.131)$$

H_1 und H_2 sind die Hamilton-Funktionen von Σ_1 bzw. Σ_2 . Da das *Übersystem* isoliert ist, sind die Energien E_1, E_2 der Teilsysteme durch

$$E < E_1 + E_2 < E + \Delta$$

eingeschränkt, was sich allerdings auf vielfältige Weise erfüllen lässt. Der Gleichgewichtszustand $(\widehat{E}_1, \widehat{E}_2)$ ist, wie in Abschn. 1.3.1 und 1.3.2 ausführlich besprochen, durch die maximale Anzahl an Realisierungsmöglichkeiten gekennzeichnet.

Wir wollen nun ein Statistisches Ensemble aus zu Σ_1 äquivalenten Systemen aufbauen und müssen zu diesem Zweck die entsprechende **Dichteverteilungsfunktion** ableiten. Nach (1.25) hat diese die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsdichte, was wir zu ihrer Bestimmung ausnutzen wollen. $\bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ sei die Dichteverteilungsfunktion der mikrokanonischen Gesamtheit des *Übersystems*. Dann kann

$$\bar{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \bar{\rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$$

als die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür interpretiert werden, dass Teilsystem Σ_1 in der Phase $\pi_1 = (\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)$ und das komplementäre Teilsystem Σ_2 in der Phase $\pi_2 = (\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2)$ anzutreffen. Daraus ergibt sich die spezielle Wahrscheinlichkeitsdichte für Σ_1 durch *Ausintegrieren* der Σ_2 -Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) &= \int \dots \int d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} p_2 \bar{\rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \\ &= \frac{\alpha}{\Gamma_N(E, V)} \int \dots \int d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} p_2 \Theta(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E) \Theta(E + \Delta - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})). \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt haben wir (1.43) und (1.47) für die mikrokanonische Verteilungsfunktion $\bar{\rho}$ des *Übersystems* eingesetzt. $\Theta(x)$ ist die *Stufenfunktion*:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & \text{falls } x > 0, \\ 0, & \text{falls } x < 0. \end{cases} \quad (1.132)$$

1.4 Kanonische Gesamtheit

Setzen wir $H_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) = E_1$, so lässt sich weiter umformen:

$$\begin{aligned}\rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) &= \frac{\alpha}{\Gamma_N(E, V)} \int \cdots \int d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} p_2 \\ &\quad \cdot \Theta[H_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2) - (E - E_1)] \Theta(E - E_1 + \Delta - H_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2)) \\ &= \frac{\Gamma_{N_2}(E - E_1, V_2)}{\Gamma_N(E, V)}.\end{aligned}\quad (1.133)$$

Das Reservoir Σ_2 kann im Prinzip beliebig groß gemacht werden ($N_2 \gg N_1$). Ferner wissen wir aufgrund früherer Überlegungen, dass die Verteilung der Konfigurationen $\Gamma_{N_1}(E_1, V_1)\Gamma_{N_2}(E - E_1, V_2)$ ein außerordentlich scharfes Maximum bei der *wahrscheinlichsten Konfiguration* ($\widehat{E}_1, E - \widehat{E}_1$) haben wird, sodass in Wirklichkeit nur Energien $E_1 \approx \widehat{E}_1$ von Interesse sind. In jedem Fall wird für die *relevanten* Energien E_1

$$E_1 \approx \widehat{E}_1 \ll E - \widehat{E}_1 \approx E$$

gelten. Für den Logarithmus des Phasenvolumens $\ln \Gamma_{N_2}(E - E_1, V_2)$ in (1.133) bietet sich deshalb eine Taylor-Entwicklung an:

$$\begin{aligned}k_B \ln \Gamma_{N_2}(E - E_1, V_2) &= S_2(E_2 = E - E_1, V_2, N_2) \\ &= S_2(E, V_2, N_2) - E_1 \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} (E_2 = E) + O(E_1^2).\end{aligned}$$

Der erste Summand ist bezüglich Σ_1 eine Konstante (S_0), für den zweiten schreiben wir mit (1.89):

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} (E_2 = E) = \frac{1}{T}.$$

Eigentlich müsste rechts die Temperatur stehen, die das System Σ_2 bei der Energie E annehmen würde. Wegen $\widehat{E}_2 = E - \widehat{E}_1 \approx E$ ist der Unterschied zur Wärmebadtemperatur T jedoch vernachlässigbar gering:

$$\ln \Gamma_{N_2}(E - E_1, V_2) \approx \frac{S_0}{k_B} - \frac{E_1}{k_B T}.$$

Dies bedeutet, wenn wir noch die in der Statistischen Physik übliche Abkürzung (1.90) ($\beta = 1/k_B T$) verwenden:

$$\Gamma_{N_2}(E - E_1, V_2) \approx e^{S_0/k_B} e^{-\beta E_1} = e^{S_0/k_B} e^{-\beta H_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)}.$$

Nach (1.133) haben wir damit für die Dichteverteilungsfunktion unseres Referenzsystems gefunden:

$$\rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \sim \exp(-\beta H_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)).$$

Der Index 1 kann nun weggelassen werden, da er nur zur Unterscheidung von Σ_2 diente. Dieses legt als Wärmebad die Temperatur T fest, geht aber ansonsten nicht mehr in die weiteren Überlegungen ein. Die **kanonische Gesamtheit** als Ensemble von gleichartigen Systemen im thermischen Kontakt mit einem *Bad* der Temperatur T wird also durch die folgende Verteilungsfunktion

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}{1/h^{3N} N! \int \cdots \int d^{3N} q d^{3N} p \exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}, \quad (1.134)$$

beschrieben, die gemäß

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int d^{3N} q d^{3N} p \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = 1$$

auf 1 normiert ist. Der charakteristische Vorfaktor begründet sich in derselben Weise, wie zu (1.129) erläutert. Im Gegensatz zur mikrokanonischen Verteilungsfunktion (1.43) handelt es sich hier um eine im ganzen Phasenraum stetige Funktion, was erhebliche rechentechnische Vorteile mit sich bringt.

Die Dichteveilungsfunktion $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ der kanonischen Gesamtheit hängt von \mathbf{q} und \mathbf{p} nur über die Hamilton-Funktion ab. Es handelt sich nach (1.41) also um die Verteilungsfunktion einer **stationären** Gesamtheit. Nach (1.26) ist nun der Mittelwert einer Phasenraumobservablen $F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ durch

$$\langle F \rangle = \frac{\int \cdots \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} F(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\int \cdots \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}} \quad (1.135)$$

gegeben, wobei eine mögliche Temperaturabhängigkeit durch β ins Spiel kommt.

Die zentrale Rolle, die in der mikrokanonischen Gesamtheit dem Phasenvolumen $\Gamma_N(E, V)$ zukam ((1.47), (1.71), ...), wird in der kanonischen Gesamtheit von der

► Zustandssumme $Z_N(T, V)$

übernommen. In der Klassischen Statistischen Physik müsste man eigentlich von einem **Zustandsintegral** sprechen, nur für die diskreten Systeme der Quantenmechanik ist es wirklich eine Summe:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}. \quad (1.136)$$

Das ist die für Anwendungen wahrscheinlich wichtigste Formel der gesamten Klassischen Statistischen Physik. Wir werden im nächsten Abschnitt sehen, dass alle relevanten Größen

1.4 Kanonische Gesamtheit

der Thermodynamik sich unmittelbar aus $Z_N(T, V)$ berechnen lassen. Sobald $Z_N(T, V)$ bestimmt ist, kann das Problem praktisch schon als gelöst angesehen werden. Der Vorfaktor begründet sich erneut wie der des Phasenvolumens (1.129) in der mikrokanonischen Gesamtheit.

Wenn die Hamilton-Funktion des N -Teilchensystems die *übliche Form*

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \widehat{V}(\mathbf{q})$$

aufweist, dann lassen sich die Impulsintegrationen in (1.136) direkt ausführen. Bezeichnen wir mit p_1, p_2, \dots, p_{3N} die kartesischen Komponenten der N Teilchenimpulsvektoren \mathbf{p}_i , so folgt:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\beta}{2m} (p_1^2 + \dots + p_{3N}^2) \right] = \\ &= \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \exp \left(-\frac{\beta}{2m} p_1^2 \right) \right]^{3N} = \left[\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right]^{3N} = (2\pi m k_B T)^{3N/2}. \end{aligned}$$

Mit der so genannten

thermischen de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (1.137)$$

die von der quantenmechanischen de Broglie-Wellenlänge ((2.14), Bd. 5 Teil 1) zu unterscheiden ist, lautet dann die Zustandssumme:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{\lambda^{3N}(T) N!} \int_V d^{3N}q e^{-\beta \widehat{V}(\mathbf{q})}. \quad (1.138)$$

Wegen ihrer fundamentalen Bedeutung wollen wir noch eine dritte Darstellungsmöglichkeit für die Zustandssumme angeben, die die in (1.50) definierte *Zustandsdichte* $D_N(E, V)$ benutzt:

$$D_N(E, V) dE = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + dE} \cdots \int d^{3N}q d^{3N}p. \quad (1.139)$$

Der Vergleich mit (1.136) führt auf:

$$Z_N(T, V) = \int dE D_N(E, V) e^{-\beta E}. \quad (1.140)$$

$D_N(E, V) dE$ entspricht der Zahl der Zustände im Energieintervall $(E; E + dE)$. Der gesamte Integrand in (1.140) stellt somit die Zahl der bei der Temperatur T von dem kanonischen Ensemble **besetzten** Zustände dieses Energieintervalls dar.

1.4.2 Freie Energie

In der mikrokanonischen Gesamtheit konnte die innere Energie U mit der Energievariablen E gleichgesetzt werden. Genau genommen handelt es sich dabei allerdings um den Scharmittelwert der Hamilton-Funktion (1.104):

$$U = \langle H \rangle .$$

Diese Definition soll ganz allgemein gelten. Sie führt mit (1.135) und (1.136) zu dem folgenden Zusammenhang mit der Zustandssumme:

$$U = U(T, V, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T, V) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_N(T, V) . \quad (1.141)$$

Es ist jedoch beileibe nicht von vornherein klar, dass die über die kanonische Gesamtheit berechnete innere Energie irgendetwas zu tun hat mit der Energie, die *mikrokanonisch* als *innere Energie* angesehen wird. Die Äquivalenz von (1.141) und (1.104) ist keineswegs trivial. Dazu sind die physikalischen Ausgangssituationen der beiden Gesamtheiten einfach zu unterschiedlich. Während nämlich in der mikrokanonischen Gesamtheit alle Ensemble-Systeme bis auf ein kleines Δ dieselbe Energie besitzen, sodass $\langle H \rangle \approx H \approx E$ ist, kommen in der kanonischen Gesamtheit **alle** Energien vor, sodass es sich bei $\langle H \rangle$ um einen *wirklichen* Mittelwert handelt. Nur wenn die Verteilung der Systemenergien bei $\langle H \rangle$ ein ausgeprägtes Maximum besitzt, können wir deshalb erwarten, dass die beiden Beschreibungen (kanonisch, mikrokanonisch) äquivalente Resultate liefern. Wir werden zeigen, dass dieses in der Tat der Fall ist, allerdings auch nur für das *asymptotisch große*, makroskopische System.

Wie im Zusammenhang mit (1.99) besprochen, ist die Definition des Drucks durch die Klassische Mechanik eindeutig vorgegeben. Über (1.101) ergibt sich ein recht einfacher Zusammenhang mit der Zustandssumme:

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N(T, V) . \quad (1.142)$$

Die mikrokanonische Gesamtheit ist durch die Variablen $U = E$, V und N bestimmt. Das sind, wie wir aus der Thermodynamik wissen ((3.9), Bd. 4), die *natürlichen Variablen* des thermodynamischen Potentials *Entropie* $S = S(U, V, N)$, das deshalb auch die zentrale Rolle in der mikrokanonischen Gesamtheit spielt.

1.4 Kanonische Gesamtheit

Die innere Energie U (1.141) ist in den *kanonischen Variablen* T, V, N **kein** thermodynamisches Potential. Es handelt sich vielmehr um die *natürlichen Variablen der freien Energie* $F(T, V, N)$, die, wie wir sehen werden, für die kanonische Gesamtheit deshalb ähnlich bedeutend ist wie die Entropie für die mikrokanonische Gesamtheit. Um zu zeigen, wie sich die freie Energie aus der Zustandssumme berechnet, erinnern wir uns zunächst an ihre thermodynamische Definition ((3.10), Bd. 4):

$$F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS(T, V, N). \quad (1.143)$$

Wir benutzen das totale Differential

$$dF = -SdT - p dV \quad (N = \text{const})$$

zur Untersuchung von

$$d(-\beta F) = \frac{F}{k_B T^2} dT + \frac{1}{k_B T} (SdT + p dV) = \frac{1}{k_B T} \left[\frac{U}{T} dT + p dV \right].$$

Daraus wird nach Einsetzen von (1.141) für U und (1.142) für p :

$$d(-\beta F) = \left(\frac{\partial \ln Z_N(T, V)}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial \ln Z_N(T, V)}{\partial V} \right)_{T,N} dV.$$

Bis auf eine unbedeutende Konstante ergibt sich somit der folgende wichtige Zusammenhang zwischen freier Energie und Zustandssumme:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_N(T, V). \quad (1.144)$$

Bisweilen schreibt man auch:

$$Z_N(T, V) = \exp(-\beta F(T, V, N)).$$

Ein wichtige Forderung an die freie Energie betrifft ihre **Extensivität**. Diese lässt sich für (1.144) relativ leicht zeigen. Für zwei Teilsysteme im thermischen Gleichgewicht, deren Wechselwirkung sich im Sinne von (1.131) vernachlässigen lässt, schreibt sich die gemeinsame Zustandssumme:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N_1! N_2!} \int \dots \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta(H_1 + H_2)} \quad (N = N_1 + N_2).$$

Der Vorfaktor begründet sich wie in (1.130). Die Vertauschung eines Teilchens des einen mit einem Teilchen des anderen Teilsystems ergibt allerdings einen **neuen** Zustand. Des-

wegen steht im Nenner $N_1!N_2!$ statt $N!$:

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int \dots \int d^{3N_1} q d^{3N_1} p e^{-\beta H_1(q_1, p_1)} \\ &\cdot \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int \dots \int d^{3N_2} q d^{3N_2} p e^{-\beta H_2(q_2, p_2)} \\ &= Z_{N_1}(T, V_1) Z_{N_2}(T, V_2). \end{aligned}$$

Damit ist nach (1.144) die Extensivität der *statistischen* freien Energie klar:

$$F(T, V, N) = F_1(T, V_1, N_1) + F_2(T, V_2, N_2). \quad (1.145)$$

Die noch verbleibende, wesentlich schwierigere Aufgabe besteht darin, die Äquivalenz der aus der mikrokanonischen und der kanonischen Gesamtheit ableitbaren Aussagen der Statistischen Physik zu beweisen. Für die *innere Energie* haben wir das Problem bereits im Zusammenhang mit (1.141) formuliert. Ein weiteres wichtiges Beispiel ist die **Entropie**, die sich im Konzept der kanonischen Gesamtheit aus der Zustandssumme ableiten lässt:

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = k_B \left[\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_N(T, V)) \right]_{V, N}. \quad (1.146)$$

Wir werden in Abschn. 1.4.4 zu zeigen haben, dass die so bestimmte Entropie mit der mikrokanonischen Definition (1.71) bzw. (1.73) konsistent ist.

Mit (1.141), (1.142), (1.144) und (1.146) lassen sich alle thermodynamischen Potentiale letztlich auf die Zustandssumme zurückführen. Die Lösung eines physikalischen Problems im Rahmen der Kanonischen Gesamtheit beginnt deshalb immer mit dem Versuch, mit der Hamilton-Funktion $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ über die Definitionsgleichung (1.136) die Zustandssumme $Z_N(T, V)$ zu bestimmen. Sobald dies gelungen ist, ist das Problem praktisch schon gelöst, da sich die thermodynamischen Potentiale in sehr einfacher Weise aus $Z_N(T, V)$ ableiten lassen. Das war gemeint, als wir weiter oben die Zustandssumme als die wohl wichtigste Größe der gesamten Statistischen Physik bezeichneten.

1.4.3 Fluktuationen

Wir hatten in der Thermodynamik (s. (4.33), Bd. 4) als *thermisches Stabilitätskriterium* die Tatsache bezeichnetet, dass die Wärmekapazität C_V nicht negativ sein kann:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \geq 0. \quad (1.147)$$

1.4 Kanonische Gesamtheit

Diese Beziehung ist zwar plausibel (*bei isochorer Wärmezufuhr erhöht sich die Temperatur!*), konnte aber im Rahmen der Thermodynamik nicht bewiesen werden. Die Statistische Physik verifiziert (1.147) aufgrund einer Energieschwankungsformel, die uns an dieser Stelle aber vor allem nutzt, die statistische Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit zu erkennen:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T, V) \\ &= k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_N = k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right) \\ &= k_B \beta^2 \left[\frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z_N^2} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Einsetzen von (1.135) und (1.136),

$$C_V = k_B \beta^2 (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) = k_B \beta^2 \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \geq 0, \quad (1.148)$$

beweist die *thermische Stabilität* (1.147). – Wir können aus dieser wichtigen Formel jedoch noch weitere Information beziehen. Anders als in der mikrokanonischen Gesamtheit sind die Energien der Systeme der kanonischen Gesamtheit um den Mittelwert $U = \langle H \rangle$ herum verteilt. Es kommen im Prinzip alle Energien vor. Wie im Zusammenhang mit (1.141) bereits erläutert, ist deshalb eine Äquivalenz der statistischen Beschreibungen mit der mikrokanonischen auf der einen und der kanonischen Gesamtheit auf der anderen Seite nur für den Fall zu erwarten, dass die Verteilung der *kanonischen* Systemenergien beim Mittelwert $\langle H \rangle$ ein ausgeprägtes Maximum besitzt. Das können wir mit der *Schwankungsformel* (1.148) leicht überprüfen. Die *relative quadratische Abweichung* einer Systemenergie vom Mittelwert $\langle H \rangle$ ist in einem kanonischen Ensemble durch

$$(\overline{\Delta E}) = \frac{\sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{C_V k_B T^2}}{U} \quad (1.149)$$

gegeben. Da man stets von der Annahme

$$C_V \sim N; \quad U \sim N$$

ausgehen kann (z. B. ideales Gas (1.121): $U = (3/2)Nk_B T$, $C_V = (3/2)Nk_B$), bedeutet (1.149) eine relative Breite der Energieverteilung um $\langle H \rangle$ von

$$(\overline{\Delta E}) \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0,$$

die für makroskopische Systeme ($N \approx 10^{22}$) außerordentlich schmal wird. In der kanonischen Gesamtheit kommen zwar alle Energien vor; es haben aber andererseits bei gegebener Temperatur T offensichtlich *fast alle* Systeme eine Energie, die nur unwesentlich von

$U = \langle H \rangle$ abweicht. Für *asymptotisch große* Systeme muss die innere Energie U als praktisch scharf angesehen werden. Das ist ein entscheidendes Faktum hinsichtlich der statistischen Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit. Im nächsten Abschnitt entwickeln wir die analogen Überlegungen zur Entropie.

1.4.4 Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit

Die mikrokanonische und die kanonische Gesamtheit basieren auf zwei völlig verschiedenen Ausgangssituationen. Es ist deshalb keineswegs selbstverständlich, dass sie für die uns interessierenden makroskopischen Systeme zu konsistenten physikalischen Aussagen kommen. Wir wollen uns davon in diesem Kapitel überzeugen, denn damit steht und fällt das gesamte Konzept der Statistischen Physik.

In beiden Gesamtheiten gibt es Vorschriften (Definitionen oder Ableitungen) für die fundamentalen Größen *Temperatur* und *Entropie*. Zur Demonstration der physikalischen Äquivalenz von kanonischer und mikrokanonischer Beschreibung haben wir deshalb insbesondere zu beweisen, dass *Entropie* und *Temperatur* für beide Ensemble exakt dasselbe bedeuten. Nach unseren Vorüberlegungen im letzten Abschnitt zur inneren Energie können wir die beiden Gesamtheiten als äquivalent ansehen, wenn *Temperatur* und *Entropie* der kanonischen Gesamtheit mit den entsprechenden Größen einer mikrokanonischen Gesamtheit zur Energie $E = U = \langle H \rangle$ übereinstimmen:

$$\begin{aligned} T^{\text{MKG}}(E = U = \langle H \rangle) &\longleftrightarrow T, \\ S^{\text{MKG}}(E = U = \langle H \rangle, V, N) &\longleftrightarrow S^{\text{KG}}(T, V, N). \end{aligned} \quad (1.150)$$

Dabei ist zu beachten, dass für das kanonische Ensemble die Temperatur T und für das mikrokanonische Ensemble die Energie E fest vorgegebene Variable sind. Erste Voraussetzung für den Äquivalenzbeweis ist deshalb, dass die **nicht** fest vorgegebenen Energien der Systeme in der kanonischen Gesamtheit so scharf um den Mittelwert $U = \langle H \rangle$ herum konzentriert sind, dass *fast alle* Ensemble-Systeme eine nur unwesentlich von U abweichende Energie aufweisen. Dann ist es erlaubt, die innere Energie U als eine die Gesamtheit charakterisierende Variable aufzufassen. Dass dies im *asymptotisch großen* System tatsächlich der Fall ist, haben wir uns im vorigen Kapitel klar gemacht. Eine scharfkonzentrierte Energieverteilung bedeutet aber auch, dass die Größe

$$D_N(E, V) e^{-\beta E} dE,$$

die zu der Wahrscheinlichkeit proportional ist, dass das betrachtete System eine Energie im Intervall $(E; E + dE)$ aufweist, bei $E = U = \langle H \rangle$ ein scharfes Maximum besitzt. Das gilt dann natürlich auch für den Logarithmus dieses Ausdrucks. Wir untersuchen die entsprechende

1.4 Kanonische Gesamtheit

Extremwertbedingung:

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial E} \ln(D_N(E, V) e^{-\beta E}) \Big|_{E=U} \\ &= \frac{\partial}{\partial E} (\ln D_N(E, V) - \beta E) \Big|_{E=U} \\ &= -\beta + \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial}{\partial E} S^{\text{MKG}}(E, V, N) \right)_{V,N} (E = U). \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir die Definition (1.74) der *mikrokanonischen* Entropie eingesetzt. Die Extremalbedingung führt schließlich mit (1.89) auf:

$$\left(\frac{1}{T^{\text{MKG}}(E)} \right) (E = U) = \left(\frac{\partial}{\partial E} S^{\text{MKG}}(E, V, N) \right)_{V,N} (E = U) = \frac{1}{T}. \quad (1.151)$$

Diese Beziehung stellt eine der beiden Äquivalenzbedingungen (1.150) dar. Die fest vorgegebene Temperatur T der kanonischen Gesamtheit entspricht genau der Temperatur, die sich aus einer mikrokanonischen Gesamtheit zur Energie $E = U = \langle H \rangle$ errechnet, also zu der Energie, die *fast alle* Systeme der kanonischen Gesamtheit besitzen.

Wir schließen eine Taylor-Entwicklung des soeben untersuchten Terms um sein Maximum bei $E = U$ an:

$$\begin{aligned} \ln(D_N(E, V) e^{-\beta E}) &= \ln D_N(E, V) - \beta E \\ &= \ln(D_N(U, V) e^{-\beta U}) + \frac{1}{2}(E-U)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln D_N(E, V) \right)_{V,N} (E=U) + \dots \end{aligned}$$

Der zweite Summand lässt sich wie folgt auswerten:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln D_N(E, V) \right)_{V,N} (E = U) &= \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T^{\text{MKG}}(E)} \right)_{N,V} (E = U) \\ &= \frac{-1}{k_B (T^{\text{MKG}}(U))^2} \left(\frac{\partial T^{\text{MKG}}(E)}{\partial E} \right)_{V,N} (E = U). \end{aligned}$$

Wegen (1.151) kann man $T^{\text{MKG}}(U)$ mit T identifizieren:

$$\left(\frac{\partial}{\partial E} T^{\text{MKG}}(E) \right)_{V,N} (E = U) \longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{C_V}.$$

Damit bleibt für die obige Entwicklung:

$$\ln(D_N(E, V) e^{-\beta E}) = \ln(D_N(U, V) e^{-\beta U}) - \frac{1}{2}(E-U)^2 \frac{1}{k_B T^2 C_V} + \dots$$

Der so abgeschätzte Ausdruck,

$$D_N(E, V) e^{-\beta E} \approx D_N(U, V) \exp(-\beta U) \exp\left[-\frac{k_B \beta^2}{2C_V}(E - U)^2\right],$$

stellt gerade den Integranden der Zustandssumme (1.140) dar:

$$Z_N(T, V) \approx D_N(U, V) \exp(-\beta U) \int dE \exp\left[-\frac{k_B \beta^2}{2C_V}(E - U)^2\right].$$

Rechts steht ein Standardintegral, wenn wir die Integrationsgrenzen auf $\pm\infty$ festlegen, was wegen der rasch abfallenden Exponentialfunktion stets erlaubt sein wird:

$$Z_N(T, V) \approx D_N(U, V) e^{-\beta U} \sqrt{\frac{2\pi C_V}{k_B \beta^2}} \quad (U = \langle H \rangle). \quad (1.152)$$

Diese sehr nützliche Formel verhilft uns zu einer Abschätzung für die freie Energie (1.144) eines makroskopischen Systems:

$$F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N(T, V) = U - \frac{1}{\beta} \ln D_N(U, V) + \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi C_V}{k_B \beta^2}.$$

Für das *asymptotisch große* System kann der letzte Summand ($\ln C_V \sim \ln N$) gegenüber den beiden anderen ($U \sim N$, $\ln D_N \sim N$) vernachlässigt werden. Die freie Energie der kanonischen Gesamtheit,

$$F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS^{\text{KG}}(T, V, N),$$

lässt sich deshalb auch wie folgt schreiben:

$$F(T, V, N) = U - TS^{\text{MKG}}(E = U, V, N). \quad (1.153)$$

Dabei haben wir die Definition (1.74) für S^{MKG} ausgenutzt. Der Vergleich der beiden letzten Gleichungen lässt erkennen, dass für das makroskopische System die *Entropie* der kanonischen mit der der mikrokanonischen Gesamtheit übereinstimmt, wenn man letztere zur Energie $E = U$ definiert, wobei $U = \langle H \rangle$ das äußerst scharfe Maximum der *kanonischen* Energieverteilung darstellt. Damit ist auch die zweite der beiden Äquivalenzbedingungen (1.150) verifiziert. Es kann jedoch nicht oft genug betont werden, dass diese Äquivalenz nur für *asymptotisch große* Systeme gilt, weil die Vernachlässigung von $\ln N$ -Terminen gegenüber zur Teilchenzahl N proportionalen Termen natürlich nur *asymptotisch korrekt* ist.

Obwohl also die beiden Gesamtheiten zwei gänzlich verschiedenen Ausgangssituationen entsprechen, kommen sie dennoch für makroskopische Systeme zu völlig konsistenten Aussagen. Bei der Behandlung eines konkreten physikalischen Problems können wir uns

1.4 Kanonische Gesamtheit

je nach Zweckmäßigkeit für die eine oder andere entscheiden. Das wird in der Regel die *mathematisch handlichere* kanonische Gesamtheit sein. Die Äquivalenz der beiden Gesamtheiten hängt offenbar ganz entscheidend an der in Abschn. 1.4.3 untersuchten Tatsache, dass die Verteilung der Systemenergien eines kanonischen Ensembles ein außerordentlich scharfes Maximum bei der Energie $E = \langle H \rangle = U$ aufweist, sodass *fast alle* Ensemble-Mitglieder diese Energie besitzen. Obwohl also im Prinzip alle Energien in der kanonischen Gesamtheit vorkommen, besteht dennoch *de facto* zwischen der fest vorgegebenen Temperatur T und der Energie eine eindeutige Beziehung. Aus diesem Grund ist die kanonische Gesamtheit *de facto* äquivalent zu einer mikrokanonischen Gesamtheit mit der Energie $E = \langle H \rangle = U$.

1.4.5 Aufgaben

Aufgabe 1.4.1

Bestimmen Sie die klassische kanonische Zustandssumme des linearen harmonischen Oszillators!

Aufgabe 1.4.2

Ein klassisches ideales Gas befindet sich in einem unendlich hohen, zylindrischen Behälter. In Richtung der Zylinderachse soll ein homogenes Schwerefeld wirken. Berechnen Sie mithilfe der kanonischen Gesamtheit

1. die mittlere kinetische Energie eines Gasteilchens,
2. die mittlere potentielle Energie eines Gasteilchens.

Aufgabe 1.4.3

Ein System von N nicht miteinander wechselwirkenden, zweiatomigen Molekülen sei bei der Temperatur T im Volumen V eingeschlossen. Die Hamilton-Funktion eines einzelnen Moleküls laute:

$$H_0(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \frac{1}{2} \alpha |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 \quad (\alpha > 0).$$

Berechnen Sie

1. die klassische kanonische Zustandssumme,
2. die Zustandsgleichung $f(p, T, V, N) = 0$,
3. die Wärmekapazität C_V ,
4. den mittleren quadratischen Moleküldurchmesser $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \langle |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 \rangle$.

Aufgabe 1.4.4

Gegeben sei ein klassisches ideales Gas aus N gleichen Teilchen im Volumen V .

1. Berechnen Sie mit der kanonischen Gesamtheit die freie Energie $F(T, V, N)$.
2. Bestimmen Sie mit $F(T, V, N)$ die Entropie $S(T, V, N)$ und vergleichen Sie das Ergebnis mit der *mikrokanonisch* abgeleiteten Sackur-Tetrode-Gleichung (1.124).
3. Verifizieren Sie die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases.

Aufgabe 1.4.5

Betrachten Sie ein System von N gleichen Teilchen im Volumen V , die über ein abstoßendes Paarpotential der Form

$$\widehat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^n}, \quad \alpha > 0, \quad n > 3$$

miteinander wechselwirken.

1. Berechnen Sie mit der kanonischen Gesamtheit die Zustandssumme bis auf Ortsintegrale.
2. Zerlegen Sie mit dem Ansatz

$$\exp(-\beta \widehat{V}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)) = 1 + f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

den Integranden des Ortsintegrals in eine *sinnvolle* Anordnung von Produkten der Funktionen $f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. Überlegen Sie sich dazu, wie groß die Funktionswerte $f(|\mathbf{r}|)$ werden können.

3. Zeigen Sie, dass sich die kanonische Zustandssumme für große N und großes V als

$$Z_N(T, V) = Z_0(T) \left(1 + \frac{N^2}{V} a_1(T) + \frac{N^4}{V^2} a_2(T) + \dots \right)$$

1.4 Kanonische Gesamtheit

schreiben lässt, wobei Z_0 die Zustandssumme des *freien* Systems ist, und $a_1(T)$ und $a_2(T)$ durch

$$a_1(T) = \frac{1}{2} \int d^3r f(|\mathbf{r}|),$$

$$a_2(T) = (a_1(T))^2$$

gegeben sind.

4. Bestimmen Sie für das angegebene Paarpotential die Entwicklungskoeffizienten $a_1(T)$ und $a_2(T)$.

Aufgabe 1.4.6

Ein thermodynamisches System bestehe aus N Atomen im Volumen V , von denen jedes ein magnetisches Moment μ_i ($|\mu_i| = \mu$ für $i = 1, 2, \dots, N$) trägt. Die Hamilton-Funktion setze sich aus zwei Anteilen zusammen,

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + H_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}),$$

von denen $H_0(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ das System in Abwesenheit eines magnetischen Feldes beschreibt, während $H_1(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ den Einfluss des homogenen Feldes $\mathbf{B} = Be_z$ erfasst. H_0 sei unabhängig von den Winkeln φ_i, δ_i der Teilchenkoordinaten $\mathbf{q}_i = (r_i, \varphi_i, \vartheta_i)$.

1. Wie lautet der Feldterm H_1 ?
2. Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme.
3. Bestimmen Sie die Temperatur- und Feldabhängigkeit des mittleren magnetischen Gesamtmoments:

$$\mathbf{m} = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right).$$

4. Diskutieren Sie das magnetische Gesamtmoment für die beiden Grenzfälle $\beta\mu B \gg 1$ und $\beta\mu B \ll 1$ (*Klassischer Langevin-Paramagnetismus*).

Aufgabe 1.4.7

Gegeben sei ein System von N Teilchen im Volumen V . Beweisen Sie mithilfe der kanonischen Gesamtheit den *verallgemeinerten Gleichverteilungssatz* (1.110):

$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T$$

$$\pi_{i,j} \in \{q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}\} .$$

π_i, π_j bezeichnen kartesische Komponenten eines der Teilchenimpulse oder Teilchenorte.

Aufgabe 1.4.8

N klassische Teilchen der Masse m bewegen sich, ohne miteinander zu wechselwirken, mit der potentiellen Energie

$$\widehat{V}(\mathbf{q}) = \alpha \sum_{i=1}^N (q_{ix}^4 + q_{iy}^4 + q_{iz}^4) , \quad \alpha > 0$$

im Volumen V . Berechnen Sie die Temperaturabhängigkeiten der inneren Energie U und der Entropie S !

Aufgabe 1.4.9

Gegeben sei ein System aus N geladenen Teilchen, z. B. ein aus Ionen und Elektronen bestehender Festkörper. Dieses möge sich in einem Magnetfeld \mathbf{B} befinden. Sein *magnetisches Moment* \mathbf{m} berechnet sich aus der Hamilton-Funktion H gemäß

$$\mathbf{m} = -\nabla_B H .$$

Mit ∇_B ist der Gradient nach dem äußeren Magnetfeld \mathbf{B} gemeint.

1. Drücken Sie das mittlere magnetische Moment $\langle \mathbf{m} \rangle$ durch die kanonische Zustandssumme Z_N aus. Geben Sie Z_N für das N -Teilchensystem (Masse m_i , Ladung \bar{q}_i , $i = 1, 2, \dots, N$) im Magnetfeld \mathbf{B} an.
2. Zeigen Sie, dass in jedem Fall, auch für $\mathbf{B} \neq 0$,

$$\langle \mathbf{m} \rangle \equiv 0$$

gilt (*Bohr-van Leeuwen-Theorem*).

Aufgabe 1.4.10

In einem Volumen V befindet sich bei der Temperatur T ein Gas aus N wechselwirkungsfreien Teilchen. Begründen Sie mithilfe der kanonischen Gesamtheit die

Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung (s. auch Aufgabe 1.3.9),

$$w(\mathbf{v}) d^3 v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) d^3 v,$$

die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Gasteilchen eine Geschwindigkeit aus dem *Volumenelement* $d^3 v$ um \mathbf{v} besitzt.

Aufgabe 1.4.11

In einem Kasten vom Volumen V befindet sich bei der Temperatur T ein Gas aus N Atomen gleicher Masse m . Die Atome mögen sich zunächst in einem *angeregten* Zustand befinden. Sie emittieren beim Übergang in den Grundzustand Licht, das in z -Richtung mit einem Spektrometer beobachtet wird. Ein ruhendes Atom würde eine einzige scharfe Energie E_0 aussenden. Wegen des *Doppler-Effektes* und der endlichen Temperatur T empfängt der Zähler ein *Energieband* mit einer Intensitätsverteilung $I(E)$. Berechnen Sie

1. die mittlere Energie $\langle E \rangle$ des beobachteten Lichtes,
2. die mittlere quadratische Energieabweichung $(\overline{\Delta E}) = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}$ des beobachteten Lichtes,
3. die Intensitätsverteilung $I(E)$.

Aufgabe 1.4.12

In einem Behälter (Kubus) vom Volumen V ($V = L_x L_y L_z$) befindet sich bei der Temperatur T ein ideales Gas aus N Atomen. In der Mitte einer Wand des Behälters ist ein sehr kleines Loch der Fläche f angebracht. Außerhalb des Gefäßes sei Vakuum.

1. Wie viele Atome verlassen pro Zeiteinheit den Behälter?
2. Nach welcher Zeit ist der Druck im Inneren auf das $1/e$ -fache des Drucks vor Öffnen des Lochs abgefallen?
3. Wie groß ist die mittlere kinetische Energie pro Teilchen im Außenraum relativ zu der im Innern?

Aufgabe 1.4.13

1. Ein ideales Gas aus N Atomen im Volumen V befindet sich bei der Temperatur T in einem äußeren Potential \widehat{V} :

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{p}) + \widehat{V}(\mathbf{q}) \longrightarrow \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right).$$

Berechnen Sie die Ortsabhängigkeit der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ (*Barometrische Höhenformel*). Hinweis:

$$n(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle; \quad \mathbf{r}_i: \text{Position des } i\text{-ten Atoms.}$$

2. \widehat{V} sei speziell das Schwerefeld der Erde. Berechnen Sie, wie sich der Gasdruck mit der Höhe über dem Erdboden ändert.

Aufgabe 1.4.14

Gegeben sei ein *relativistisches* ideales Gas aus N Teilchen der Masse $m = 0$ im Volumen V .

1. Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme.
2. Berechnen Sie die innere Energie $U = U(T, V, N)$.
3. Wie lautet die thermische Zustandsgleichung $p = f(T, V, N)$?
4. Berechnen Sie die freie Energie $F = F(T, V, N)$ und überprüfen Sie $p = -(\partial F / \partial V)_{T, N}$ mit 3.
5. Geben Sie die Enthalpie H an.
6. Leiten Sie die Entropie ab.
7. Berechnen Sie die Wärmekapazitäten C_p, C_V .

Aufgabe 1.4.15

Gegeben sei ein *klassisches* System aus N Teilchen im Volumen V , beschrieben durch die Hamilton-Funktion

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + H_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}).$$

Entwickeln Sie die freie Energie $F(T, V, N)$ als Funktional von H_1 um $H_1 = 0$ bis zur quadratischen Ordnung in H_1 . Geben Sie das Resultat in Abhängigkeit von der

1.5 Großkanonische Gesamtheit

freien Energie F_0 des „ungestörten“ Systems (H_0) und geeigneter Mittelwerte von Potenzen von H_1 an!

1.5 Großkanonische Gesamtheit

Das *kanonische Ensemble* aus Abschn. 1.4 lässt noch eine weitere Verallgemeinerung zu, nämlich auf Systeme, die neben Energie- auch Teilchenfluktuationen unterliegen. Eine veränderliche Teilchenzahl kann durch Austausch des betrachteten Systems mit der *Umgebung* oder aber auch durch *Erzeugung* und *Vernichtung* von Teilchen eines bestimmten Typs bewirkt werden. Man denke nur an die *Magnonen* eines Ferromagneten, die *Phononen* eines Kristallgitters oder die *Photonen* der elektromagnetischen Strahlung.

Erinnern wir uns zunächst noch einmal daran, dass für die **mikrokanonische Gesamtheit** die Variablen $E = U$, V und N fest vorgegeben sind. Das sind aber gerade, wie wir aus der Thermodynamik wissen (Abschn. 3.1, Bd. 4), die *natürlichen* Zustandsvariablen der **Entropie** $S(E, V, N)$, die deshalb die zentrale thermodynamische Funktion der mikrokanonischen Gesamtheit darstellt. Im Experiment haben wir es allerdings in der Regel nicht mit wirklich isolierten Systemen zu tun, sondern eher mit solchen, die mit einem Wärmebad der Temperatur T in Kontakt stehen. Die Temperatur ist ein relativ *handlicher* Parameter, d. h. experimentell bequem einstellbar. Dies motiviert das Konzept der **kanonischen Gesamtheit**, bei der die Variablen T , V und N vorgegeben sind. Das sind die *natürlichen* Zustandsvariablen der **freien Energie** $F(T, V, N)$, die in der kanonischen Gesamtheit die zentrale Rolle übernimmt, die die Entropie in der mikrokanonischen Gesamtheit spielt. – Für alle anderen, in der jeweiligen Gesamtheit nicht fest vorgegebenen Zustandsgrößen liefert die Statistische Physik dann lediglich die entsprechenden Mittelwerte.

Nun kann man natürlich argumentieren, dass auch die Teilchenzahl N makroskopischer Systeme wohl kaum exakt bekannt sein dürfte. Ferner gibt es, wie eingangs schon erwähnt, physikalisch wichtige Fälle, in denen sich N bereits bei Variation der Zustandsvariablen, wie z. B. der Temperatur, durch *Erzeugung* bzw. *Vernichtung* von Teilchen ändert. Dieser Tatsache trägt die **großkanonische Gesamtheit** Rechnung. Ihre fest vorgegebenen Variablen sind die **Temperatur** T , das **Volumen** V und das **chemische Potential** μ . Das sind die *natürlichen* Zustandsvariablen des so genannten **großkanonischen Potentials** $\Omega(T, V, \mu)$, das wir bislang noch nicht kennen gelernt haben. Es ist definiert als die Differenz aus freier Energie F und Gibbs'scher Enthalpie G :

$$\Omega = F - G = -pV . \quad (1.154)$$

Setzen wir für G die *Gibbs-Duhem-Relation* ((3.35), Bd.4) $G = \mu N$ ein und bilden das totale Differential,

$$d\Omega = dF - \mu dN - N d\mu = -SdT - pdV - N d\mu , \quad (1.155)$$

so erkennen wir explizit die (T, V, μ) -Abhängigkeit des großkanonischen Potentials. Dieses ersetzt in der großkanonischen Gesamtheit die freie Energie der kanonischen bzw. die Entropie der mikrokanonischen Gesamtheit. Das soll in den folgenden Abschnitten genauer diskutiert und ausgearbeitet werden.

1.5.1 Großkanonische Zustandssumme

Wir hatten in Abschn. 1.4 gesehen, dass alle interessierenden thermodynamischen Eigenschaften durch einfache Rechenprozesse zugänglich werden, sobald die *kanonische Zustandssumme* $Z_N(T, V)$ bekannt ist. Diese lässt sich im Prinzip mithilfe der Hamilton-Funktion $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ exakt berechnen (1.136). Auch für die großkanonische Gesamtheit gibt es eine solche zentrale Rechengröße, die *großkanonische Zustandssumme* $\Xi_\mu(T, V)$. Ihre Ableitung ist sehr ähnlich der von $Z_N(T, V)$ in Abschn. 1.4.1.

Wie dort untersuchen wir ein Referenzsystem Σ_1 , bei dem es sich um einen kleinen, aber doch *makroskopischen* Teil eines sehr großen **isolierten Übersystems** Σ handeln soll. Anders als in Abschn. 1.4.1 soll $\Sigma_1(E_1, V_1, N_1)$ mit dem umgebenden *Komplementärsystem* $\Sigma_2(E_2, V_2, N_2)$ neben Energie auch Teilchen austauschen können! Das isolierte *Übersystem* ($\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$), für das sich eine mikrokanonische Gesamtheit definieren lässt, möge sich im *thermischen Gleichgewicht* befinden. Nach (1.89) und (1.97) bedeutet das, dass an allen Stellen von Σ dieselbe Temperatur T und dasselbe chemische Potential μ vorliegen. Wir nehmen wiederum, wie zu (1.131) genauer begründet, an, dass die zum Einstellen des Gleichgewichts notwendigen Wechselwirkungen zwischen Σ_1 und Σ_2 *asymptotisch klein* sind, sodass sie in die folgenden Überlegungen nicht einbezogen werden müssen.

Bis auf die übliche kleine Energieunbestimmtheit Δ der mikrokanonischen Gesamtheit ist die Energie von Σ_1 durch die von Σ_2 festgelegt. Dasselbe gilt für die Teilchenzahl N_1 :

$$E = E_1 + E_2 ; \quad N = N_1 + N_2 .$$

Natürlich sind diese Randbedingungen (E, N fest vorgegeben) wieder auf mannigfaltige Weise realisierbar. Nach unseren Überlegungen in Abschn. 1.3.1 und 1.3.2 ist der Gleichgewichtszustand,

$$E \leftrightarrow \widehat{E}_1 + \widehat{E}_2 ; \quad N \leftrightarrow \widehat{N}_1 + \widehat{N}_2 ,$$

durch die maximale Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten gekennzeichnet. Das uns interessierende Teilsystem Σ_1 ist sehr viel kleiner als Σ_2 , sodass

$$\widehat{E}_1 \ll \widehat{E}_2 ; \quad \widehat{N}_1 \ll \widehat{N}_2 \quad (1.156)$$

1.5 Großkanonische Gesamtheit

angenommen werden darf. Gesucht wird ein *Statistisches Ensemble* aus zu Σ_1 äquivalenten Systemen. Dazu benötigen wir die entsprechende Dichteverteilungsfunktion $\rho_{N_1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)$, bei der natürlich zu beachten ist, dass zu jeder Teilchenzahl N_1 auch ein anderer Phasenraum gehört. Eine Änderung von N_1 bewirkt z. B. unmittelbar eine geänderte Phasenraumdimension. Das deuten wir durch den Index N_1 am Symbol der Dichteverteilungsfunktion an. Wird N_1 zunächst festgehalten, so führt dieselbe Argumentation wie die zu (1.133) zu dem folgenden Ansatz für ρ_{N_1} im N_1 -Teilchenphasenraum:

$$\rho_{N_1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \sim \Gamma_{N-N_1}(E - E_1, V_2). \quad (1.157)$$

Wegen (1.156) kann das Phasenraumvolumen auf der rechten Seite um $\Gamma_N(E, V_2)$ entwickelt werden, zumindest für die eigentlich interessierenden Teilchenzahlen und Energien in der Nähe des Gleichgewichts. V_2 ist dagegen fest:

$$\begin{aligned} k_B \ln \Gamma_{N-N_1}(E - E_1, V_2) &\equiv S_2(E_2 = E - E_1, V_2, N_2 = N - N_1) \\ &= S_2(E, V_2, N) - E_1 \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} (E_2 = E, N_2 = N) \\ &\quad - N_1 \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} (E_2 = E, N_2 = N) + \dots \end{aligned}$$

Der erste Summand ist bezüglich Σ_1 eine Konstante S_0 , für den zweiten und dritten schreiben wir wegen (1.89) bzw. (1.96) unter Ausnutzung von (1.156):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} (E, N) &\approx \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} (\widehat{E}_2, \widehat{N}_2) = \frac{1}{T}, \\ \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} (E, N) &\approx \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} (\widehat{E}_2, \widehat{N}_2) = -\frac{\mu}{T}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich:

$$\ln \Gamma_{N-N_1}(E - E_1, V_2) \approx \frac{S_0}{k_B} - \frac{E_1}{k_B T} + \frac{\mu N_1}{k_B T}$$

oder gleichbedeutend:

$$\Gamma_{N-N_1}(E - E_1, V_2) \sim \exp(-\beta(E_1 - \mu N_1)) = \exp[-\beta(H_{N_1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) - \mu N_1)].$$

Das überträgt sich auf die **Dichteverteilungsfunktion** im N_1 -Teilchenphasenraum des Systems Σ_1 :

$$\rho_{N_1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \sim \exp[-\beta(H_{N_1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) - \mu N_1)]. \quad (1.158)$$

Es handelt sich offenbar um eine *stationäre* Verteilung, da die (\mathbf{q}, \mathbf{p}) -Abhängigkeit nur über die Hamilton-Funktion H_N ins Spiel kommt (s. (1.43)). Den Koeffizienten in (1.158) legen

wir etwas später fest. – Wir können ab jetzt den Index „1“ weglassen, der Σ_1 vom *Komplementärsystem* Σ_2 zu unterscheiden half, das seinerseits nur zur Festlegung von T und μ/T diente und in den folgenden Überlegungen keine Rolle mehr spielt.

Wir definieren nun die **großkanonische Zustandssumme** $\Xi_\mu(T, V)$, die für die großkanonische Gesamtheit dieselbe fundamentale Bedeutung besitzt wie $Z_N(T, V)$ für das kanonische Ensemble:

$$\begin{aligned}\Xi_\mu(T, V) &\equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta(H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \mu N)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V).\end{aligned}\quad (1.159)$$

Man bezeichnet die Abkürzung

$$z = e^{\beta \mu} \quad (1.160)$$

als **Fugazität**. Der Faktor $(h^{3N} N!)^{-1}$ begründet sich so wie im Zusammenhang mit (1.129) erläutert. Bei bekannter Hamilton-Funktion $H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ ist die großkanonische Zustandssumme Ξ_μ im Prinzip berechenbar. Die Summation über N läuft bis ∞ , da das *Übersystem* (Wärmebad und Teilchenreservoir) in unserer vorangegangenen Überlegung beliebig groß sein kann.

Wie $Z_N(T, V)$ (1.140) können wir natürlich auch die großkanonische Zustandssumme durch ein Energieintegral über die Zustandsdichte (1.50) $D_N(E, V)$ ausdrücken:

$$\Xi_\mu(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \int dE D_N(E, V) e^{-\beta(E - \mu N)}. \quad (1.161)$$

Da $\rho_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür darstellt, das N -Teilchensystem in der Phase $\pi = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ anzutreffen, ergibt sich mit (1.158) für den Scharmittelwert einer beliebigen Phasenraumobservablen $F_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\Xi_\mu(T, V)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta(H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \mu N)} F_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (1.162)$$

Vergleicht man dies mit dem entsprechenden Ausdruck (1.135) der kanonischen Gesamtheit $\langle F \rangle_{KG}$, so erkennt man den folgenden Zusammenhang:

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) \langle F_N \rangle_{KG}}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V)}. \quad (1.163)$$

Die Darstellung (1.162) entspricht im N -Teilchenphasenraum einer **Dichteverteilungsfunktion** der Form

$$\rho_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\Xi_\mu(T, V)} \exp(-\beta(H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \mu N)) \quad (1.164)$$

1.5 Großkanonische Gesamtheit

mit der Normierung:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = 1 . \quad (1.165)$$

1.5.2 Anschluss an die Thermodynamik

Die nächste Aufgabe besteht nun darin, die für die Thermodynamik relevanten Zustandsgrößen im Rahmen der *großkanonischen Gesamtheit* darzustellen, d. h. letztlich, durch die großkanonische Zustandssumme auszudrücken.

Wir beginnen mit der **Teilchenzahl**, die in der *kanonischen Gesamtheit* lediglich ein Parameter war, wegen der Teilchenfluktuationen in der *großkanonischen Gesamtheit* jedoch zur Variablen geworden ist. Es erscheint deshalb von vornherein klar, dass eine physikalische Äquivalenz von *kanonischer* und *großkanonischer Gesamtheit* nur dann zu erwarten ist, wenn *fast alle* Systeme des großkanonischen Ensembles dieselbe Teilchenzahl N besitzen. Die *Teilchenzahlverteilung* sollte deshalb ein sehr scharfes Maximum beim Mittelwert $\langle N \rangle$ aufweisen. Zu dessen Berechnung bietet sich (1.163) an, wobei der *kanonische Mittelwert* $\langle N \rangle_{\text{KG}}$ trivialerweise gleich der in einem *kanonischen Ensemble* konstanten Teilchenzahl N ist:

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} Nz^N Z_N(T, V)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V)} = \sum_{N=0}^{\infty} N w_N(T, V) . \quad (1.166)$$

Mit $w_N(T, V)$ sei die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, dass das betrachtete System bei der Temperatur T mit N Teilchen im Volumen V anzutreffen ist:

$$w_N(T, V) = \frac{z^N Z_N(T, V)}{\Xi_{\mu}(T, V)} . \quad (1.167)$$

Der Vergleich von (1.162) mit (1.159) führt zu einer alternativen Darstellung von $\langle N \rangle$:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_{\mu}(T, V) \right)_{T, V} . \quad (1.168)$$

Diese Beziehung kann, zumindest im Prinzip, dazu benutzt werden, um das chemische Potential μ in den Variablen T, V und $\langle N \rangle$ darzustellen:

$$\mu = \mu(T, V, \langle N \rangle) . \quad (1.169)$$

Das wird an späterer Stelle benötigt werden. – Die zweite Version der großkanonischen Zustandssumme in (1.159) macht klar, dass Ξ_{μ} nur über die Fugazität z vom chemischen

Potential abhängt. Wenn man $\Xi_\mu(T, V)$ durch das entsprechende $\Xi_z(T, V)$ ersetzt, also z statt μ als Variable auffasst,

$$\Xi_\mu(T, V) \xrightarrow{\mu=1/\beta \ln z} \Xi_z(T, V), \quad (1.170)$$

dann gilt auch:

$$\langle N \rangle = z \left(\frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{T,V}. \quad (1.171)$$

Als Nächstes untersuchen wir den **Druck** p , dessen mechanische Definition (1.101) mit (1.162) zu

$$p = - \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi_\mu(T, V) \right)_{T,\mu} \quad (1.172)$$

wird. Wir werden später, über das *großkanonische Potential* (1.154), noch einen direkteren Weg finden, um p durch die Zustandssumme Ξ_μ auszudrücken.

Die **innere Energie** U ist der Mittelwert der Hamilton-Funktion H , sodass mit (1.162) unmittelbar

$$U = \langle H \rangle = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_\mu(T, V) \right)_{\mu,V} + \mu \langle N \rangle \quad (1.173)$$

folgt. Schreiben wir die Zustandssumme gemäß (1.170) als Funktion von T, V und z und setzen in (1.163) für den *kanonischen* Mittelwert $\langle H_N \rangle_{\text{KG}}$ Gleichung (1.141) ein, so ergibt sich ein zu (1.141) formal völlig äquivalenter Ausdruck für die innere Energie,

$$U = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{z,V}, \quad (1.174)$$

wir haben nur auf der rechten Seite die kanonische durch die großkanonische Zustandssumme zu ersetzen. Man beachte jedoch, dass U in (1.141) als $U(T, V, N)$, in (1.173) als $U(T, V, \mu)$ und in (1.174) als $U(T, V, z)$ zu lesen ist.

Wir wollen an dieser Stelle einmal kurz abschweifen und ein paar erste Überlegungen zur *statistischen Äquivalenz* von kanonischer und großkanonischer Gesamtheit diskutieren. Wie bereits erwähnt, ist eine solche sicher nur dann zu erwarten, wenn die Wahrscheinlichkeit (1.167) $w_N(T, V)$ an der Stelle $N = \langle N \rangle$ ein ausgeprägtes Maximum besitzt, sodass man für *praktisch alle* Systeme des Ensembles dieselbe Teilchenzahl $\langle N \rangle$ annehmen kann. Für die großkanonische Zustandssumme (1.159) könnte dann näherungsweise

$$\Xi_z(T, V) \approx z^{\langle N \rangle} Z_{\langle N \rangle}(T, V) \quad (1.175)$$

gesetzt werden, sodass mit (1.173) das bekannte Ergebnis (1.141) der kanonischen Gesamtheit für die innere Energie reproduziert würde:

$$U(T, V, \langle N \rangle) \approx - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\langle N \rangle}(T, V) \right)_{V,\langle N \rangle}. \quad (1.176)$$

1.5 Großkanonische Gesamtheit

Unter den diskutierten Voraussetzungen sind also kanonische und großkanonische Gesamtheit bezüglich U äquivalent, wenn man den Mittelwert $\langle N \rangle$ als die thermodynamische Zustandsvariable *Teilchenzahl* interpretiert.

Die zentrale Rolle, die die Entropie $S(E, V, N)$ in der *mikrokanonischen* und die freie Energie $F(T, V, N)$ in der *kanonischen Gesamtheit* spielen, wird in der großkanonischen Gesamtheit vom so genannten

- ▶ großkanonischen Potential $\Omega(T, V, \mu)$

übernommen. Für dessen Differential $d\Omega$ gilt nach (1.155) mit $\langle N \rangle$ als *Teilchenzahl*:

$$d\Omega = -SdT - p dV - \langle N \rangle d\mu . \quad (1.177)$$

Dies ist gleichbedeutend mit

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\Omega}{k_B T}\right) &= -\frac{\Omega}{k_B T^2} dT - \frac{1}{k_B T}(SdT + p dV + \langle N \rangle d\mu) \\ &= -\frac{U - \mu\langle N \rangle}{k_B T^2} dT - \frac{1}{k_B T}(p dV + \langle N \rangle d\mu) . \end{aligned}$$

Hier setzen wir nun (1.168), (1.172) und (1.173) ein:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\Omega}{k_B T}\right) &= -\left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi_\mu(T, V)\right)_{\mu, V} dT - \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi_\mu(T, V)\right)_{\mu, T} dV \\ &\quad - \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_\mu(T, V)\right)_{T, V} d\mu = -d \ln \Xi_\mu(T, V) . \end{aligned}$$

Bis auf eine unbedeutende additive Konstante muss somit gelten:

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi_\mu(T, V) . \quad (1.178)$$

Häufig wird diese Beziehung auch in der Form

$$\Xi_\mu(T, V) = \exp(-\beta \Omega(T, V, \mu)) \quad (1.179)$$

verwendet. Zwischen dem großkanonischen Potential Ω und der großkanonischen Zustandssumme Ξ_μ besteht also formal derselbe Zusammenhang wie in der kanonischen Gesamtheit zwischen $Z_N(T, V)$ und der freien Energie $F(T, V, N)$. Mit (1.154) lässt sich (1.178) auch wie folgt schreiben:

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \Xi_\mu(T, V) . \quad (1.180)$$

Aus der Thermodynamik kennen wir die Relation

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}.$$

F ist die zentrale Größe der *kanonischen*, pV die der *großkanonischen Gesamtheit*. Äquivalenz in den statistischen Beschreibungen bedeutet insbesondere das Erfülltsein dieser Beziehung, wenn p *großkanonisch* und F *kanonisch* bestimmt werden. Um dieses zu überprüfen, formulieren wir zunächst die freie Energie F im Sinne der großkanonischen Gesamtheit, wobei wir wiederum $\langle N \rangle$ als Zustandsvariable *Teilchenzahl* interpretieren:

$$F(T, V, \langle N \rangle) = \mu \langle N \rangle + \Omega(T, V, \mu) = \mu \langle N \rangle - k_B T \ln \Xi_\mu(T, V). \quad (1.181)$$

Damit die rechte Seite wirklich eine Funktion von T , V und $\langle N \rangle$ ist, muss μ gemäß (1.169) eingesetzt werden, d. h. (1.168) muss nach μ aufgelöst werden. Das klingt recht kompliziert, ist es im Grunde genommen auch. Die *natürlichen* Variablen der freien Energie sind eben nicht mit den Variablen (T, V, μ) der großkanonischen Gesamtheit identisch. Wenn wir aber, wie oben zur inneren Energie schon einmal durchgespielt, annehmen können, dass *fast alle* Ensemble-Systeme dieselbe Teilchenzahl $\langle N \rangle$ besitzen, so können wir näherungsweise (1.175) in (1.181) für die Zustandssumme verwenden und finden dann mit

$$F(T, V, \langle N \rangle) \approx -k_B T \ln Z_{\langle N \rangle}(T, V) \quad (1.182)$$

eine Darstellung, die genau der der kanonischen Gesamtheit entspricht.

Tauschen wir in der freien Energie (1.181) mithilfe einer passenden *Legendre-Transformation* die Variablen μ und $\langle N \rangle$ aus,

$$F(T, V, \langle N \rangle) = \widehat{F}(T, V, \mu) - \mu \frac{\partial \widehat{F}}{\partial \mu},$$

so erkennen wir, wenn wir noch (1.168) miteinbeziehen, dass die Legendre-Transformierte \widehat{F} mit dem großkanonischen Potential identisch ist:

$$\widehat{F}(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi_\mu(T, V) = \Omega(T, V, \mu). \quad (1.183)$$

Die partiellen Differentiationen nach den *passiven* Variablen T und V müssen also für F und Ω gleich sein (s. (2.5), Bd. 2), wenn man für μ noch (1.169) einsetzt:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \langle N \rangle} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu=\mu(T, V, \langle N \rangle)}, \quad (1.184)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \langle N \rangle} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu=\mu(T, V, \langle N \rangle)}. \quad (1.185)$$

1.5 Großkanonische Gesamtheit

Die zweite Beziehung benutzen wir nun zur Berechnung des **Drucks**. *Großkanonisch* gilt für diesen zunächst nach (1.177):

$$p = p(T, V, \langle N \rangle) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu=\mu(T, V, \langle N \rangle)} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \langle N \rangle}. \quad (1.186)$$

Dürfen wir schließlich noch für die uns interessierenden makroskopischen Systeme näherungsweise (1.182) benutzen, so erhalten wir mit

$$p(T, V, \langle N \rangle) \approx k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{\langle N \rangle}(T, V) \right)_{T, \langle N \rangle} \quad (1.187)$$

einen Ausdruck, der exakt mit dem *kanonischen* Resultat (1.142) übereinstimmt. Links steht der *großkanonische* Druck, rechts die *kanonische* Zustandssumme. Unter den getroffenen Annahmen zeugt (1.187) also von der Äquivalenz der statistischen Beschreibungen im Rahmen der kanonischen und der großkanonischen Gesamtheit.

Überprüfen wir schließlich noch die **Entropie**:

$$\begin{aligned} S(T, V, \langle N \rangle) &\stackrel{(1.177)}{=} - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu(T, V, \langle N \rangle)} \stackrel{(1.184)}{=} - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \langle N \rangle} \\ &\stackrel{(1.182)}{\approx} k_B \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\langle N \rangle}(T, V) \right)_{V, \langle N \rangle}. \end{aligned} \quad (1.188)$$

Der Vergleich mit dem *kanonischen* Resultat (1.146) bestätigt auch in diesem Fall die statistische Äquivalenz der beiden Gesamtheiten.

Am Beispiel wichtiger thermodynamischer Zustandsgrößen wie der inneren Energie (1.176), der freien Energie (1.182), des Drucks (1.187) und der Entropie (1.188) haben wir in diesem Abschnitt demonstrieren können, dass die Resultate der *großkanonischen Gesamtheit* mit denen der *kanonischen Gesamtheit* übereinstimmen, wenn der großkanonische Mittelwert $\langle N \rangle$ mit der Teilchenzahl N der kanonischen Gesamtheit identifiziert werden kann. Das ist sicher dann der Fall, wenn *fast alle* Systeme des großkanonischen Ensembles dieselbe Teilchenzahl $\langle N \rangle$ aufweisen, sodass trotz der zugelassenen Teilchenfluktuationen $\langle N \rangle$ eine das physikalische System charakterisierende Größe ist. Genau diese Tatsache bleibt noch zu überprüfen. Sie wird sich im nächsten Kapitel in der Tat als richtig erweisen, allerdings auch wiederum nur für makroskopische, *asymptotisch große* Systeme.

1.5.3 Teilchenfluktuationen

Wir hatten in der Thermodynamik (s. (2.71), (4.34), Bd. 4) als *mechanisches Stabilitätskriterium* die Forderung bezeichnet, dass die Kompressibilität nicht negativ sein kann:

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \geq 0. \quad (1.189)$$

Es ist natürlich plausibel, dass ein System nur dann stabil sein kann, wenn eine Volumenverminderung ($\Delta V < 0$) eine Druckerhöhung ($\Delta p > 0$) zur Folge hat. Trotzdem ist das Kriterium mit Mitteln der phänomenologischen Thermodynamik nicht beweisbar. Die Statistische Physik verifiziert (1.189) über eine Teilchenzahlschwankungsformel, die uns hier allerdings vor allem helfen wird, die letzte Lücke in unserer Schlusskette zum Beweis der Äquivalenz von kanonischer und großkanonischer Gesamtheit zu schließen.

Wir starten mit dem Ausdruck (1.168) für $\langle N \rangle$ sowie dem Mittelwert des Teilchenzahlquadrats:

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N^2 z^N Z_N(T, V)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V)} = \frac{1}{\Xi_\mu} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \Xi_\mu . \quad (1.190)$$

Damit finden wir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_\mu &= \frac{1}{\Xi_\mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \Xi_\mu = \beta \langle N \rangle , \\ \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \Xi_\mu &= -\frac{1}{\Xi_\mu^2} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \Xi_\mu \right)^2 + \frac{1}{\Xi_\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \Xi_\mu = -\beta^2 \langle N \rangle^2 + \beta^2 \langle N^2 \rangle . \end{aligned}$$

Es ergibt sich das wichtige Zwischenergebnis:

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \Xi_\mu(T, V) \right)_{T,V} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle \right)_{T,V} . \quad (1.191)$$

Wir wollen diese Formel zunächst einmal für das einfachste thermodynamische System, das **ideale Gas**, auswerten. Als Aufgabe 1.5.1 berechnen wir dessen großkanonische Zustandssumme:

$$\Xi_\mu^{(0)}(T, V) = \exp \left(z_0 \frac{V}{\lambda^3(T)} \right) . \quad (1.192)$$

$\lambda(T)$ ist die thermische de Broglie-Wellenlänge (1.137). Die Teilchenzahl $\langle N \rangle_0$ lässt sich leicht mit (1.171) finden:

$$\langle N \rangle_0 = z_0 \frac{V}{\lambda^3(T)} = e^{\beta \mu_0} \frac{V}{\lambda^3(T)} = \frac{pV}{k_B T} . \quad (1.193)$$

Im letzten Schritt haben wir noch (1.180) verwendet und damit die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases in der bekannten Form abgeleitet. Die Schwankungsformel (1.191) ist unmittelbar über (1.193) auswertbar:

$$\langle N^2 \rangle_0 - \langle N \rangle_0^2 = \langle N \rangle_0 . \quad (1.194)$$

Die *relative mittlere quadratische Schwankung* der Teilchenzahl

$$(\overline{\Delta N})_r \equiv \frac{(\overline{\Delta N})}{\langle N \rangle} = \sqrt{\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2}} \quad (1.195)$$

1.5 Großkanonische Gesamtheit

strebt beim idealen Gas für das *asymptotisch große* System gegen Null:

$$(\overline{\Delta N})_r^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle_0}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 . \quad (1.196)$$

Für den Spezialfall des *idealen Gases* kann also in der Tat angenommen werden, dass *fast alle* Systeme des großkanonischen Ensembles dieselbe *Teilchenzahl* $\langle N \rangle_0$ besitzen, womit die entscheidende Voraussetzung für die Äquivalenz von kanonischer und großkanonischer Gesamtheit erfüllt ist.

Dass diese Aussage nicht nur für das ideale Gas zutrifft, sondern ganz allgemein für alle makroskopischen thermodynamischen Systeme richtig ist, erkennt man, wenn man die rechte Seite von (1.191) durch eine passende Transformation der Zustandsvariablen noch ein wenig umformt. Mit rein thermodynamischen Überlegungen beweisen wir als Aufgabe 1.5.5 die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\langle N \rangle} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right]^2 . \quad (1.197)$$

Der erste Faktor ist im Wesentlichen die Kompressibilität (1.189), der zweite lässt sich mit (1.180) und (1.168) auswerten:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_\mu(T, V) \right)_{T,V} = \frac{\langle N \rangle}{V} .$$

Es ist also

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\kappa_T}{V} \langle N \rangle^2 . \quad (1.198)$$

Setzt man dieses Resultat in (1.191) ein,

$$\frac{\kappa_T}{\beta V} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} , \quad (1.199)$$

so ist zunächst einmal die Gültigkeit des Stabilitätskriteriums (1.189) bewiesen. Normieren wir noch κ_T auf die Kompressibilität des idealen Gases,

$$\kappa_T^{(0)} = \frac{1}{p} = \frac{\beta V}{\langle N \rangle} ,$$

so folgt für die *relative mittlere quadratische Schwankung* der Teilchenzahl:

$$(\overline{\Delta N})_r = \sqrt{\frac{\kappa_T}{\kappa_T^{(0)}}} \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} . \quad (1.200)$$

Mit Ausnahme von Phasenübergangspunkten ist der erste Faktor stets endlich. Die mittlere Teilchenzahlschwankung wird deshalb für makroskopische Systeme unvorstellbar klein. Das bedeutet, dass *fast alle* Systeme eines großkanonischen Ensembles dieselbe Teilchenzahl $\langle N \rangle$ haben. Damit ist die *statistische Äquivalenz* von kanonischer und großkanonischer Gesamtheit bewiesen.

Nehmen wir die Überlegungen aus Abschn. 1.4.4 hinzu, so steht nun fest, dass für **makroskopische** Systeme alle drei Gesamtheiten (mikrokanonisch, kanonisch, großkanonisch) physikalisch äquivalent sind. Zur Lösung eines konkreten Problems darf man sich deshalb auch nach Zweckmäßigkeitspunkten für die eine oder andere entscheiden. Es soll jedoch noch einmal warnend darauf hingewiesen werden, dass die Widerspruchsfreiheit aller bislang abgeleiteten Formeln und Funktionen wirklich nur für makroskopische Systeme gewährleistet ist. Natürlich lassen sie sich rein formal auch für **kleine** Systeme berechnen. Nur darf dann **nicht** erwartet werden, dass die Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik und der Statistischen Physik ihre Gültigkeit behalten.

1.5.4 Aufgaben

Aufgabe 1.5.1

Ein ideales Gas aus gleichen Teilchen der Masse m befindet sich bei der Temperatur T im Volumen V .

1. Berechnen Sie die klassische großkanonische Zustandssumme $\Xi_\mu(T, V)$.
2. Bestimmen Sie die Zustandsgleichung $p = f(T, V, \langle N \rangle)$.
3. Stellen Sie das chemische Potential als Funktion der Temperatur und des Drucks dar.
4. Zeigen Sie, dass die Wahrscheinlichkeit $w_N(T, V)$, das Gas bei der Temperatur T mit N Teilchen im Volumen V anzutreffen, einer Poisson-Verteilung genügt.

Aufgabe 1.5.2

Beweisen Sie im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit die thermodynamische Relation:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} = \mu .$$

Aufgabe 1.5.3

Berechnen Sie *großkanonisch* für ein ideales Gas aus gleichen Teilchen der Masse m die Entropie und vergleichen Sie das Ergebnis mit der *mikrokanonisch* abgeleiteten *Sackur-Tetrode-Gleichung* (1.124).

1.5 Großkanonische Gesamtheit

Aufgabe 1.5.4

Ein System (z. B. Gas) befindet sich bei der Temperatur T im Volumen V . Es bestehe aus n verschiedenen Teilchenkomponenten, unterschieden, zum Beispiel, durch die Teilchenmassen m_1, m_2, \dots, m_n .

1. Wie lautet als Verallgemeinerung von (1.159) die großkanonische Zustandssumme $\Xi_{\{\mu_l\}}(T, V)$?
2. Zeigen Sie, dass die großkanonische Zustandssumme faktorisiert,

$$\Xi_{\{\mu_l\}}(T, V) = \Xi_{\mu_1}(T, V) \cdots \Xi_{\mu_n}(T, V),$$

wenn Teilchen verschiedener Komponenten nicht miteinander wechselwirken.

3. Berechnen Sie speziell die großkanonische Zustandssumme für ein n -komponentiges ideales Gas.
4. Wie lautet die thermische Zustandsgleichung des idealen Gasgemisches?

Aufgabe 1.5.5

Beweisen Sie die Relation (1.197):

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\langle N \rangle} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right]^2.$$

Aufgabe 1.5.6

1. Drücken Sie die relative mittlere quadratische Energieschwankung

$$(\overline{\Delta E})_r = \sqrt{\frac{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}{\langle H \rangle^2}}$$

durch die großkanonische Zustandssumme $\Xi_z(T, V)$ aus.

2. Wie hängt im Fall des idealen Gases $(\overline{\Delta E})_r$ mit der Teilchenzahl $\langle N \rangle$ zusammen?

Kontrollfragen

Zu Abschnitt 1.1

1. Warum lässt sich *Thermodynamik* nicht als abgeschlossene, vollständige Theorie auffassen?
2. Worin besteht die Zielsetzung der Statistischen Physik?
3. Warum kann die Statistische Physik eigentlich nur für das *asymptotisch große* System gesicherte Aussagen liefern?
4. Was besagt die Hypothese der gleichen *a priori*-Wahrscheinlichkeiten? Auf welche Systeme bezieht sie sich?
5. Lässt sich *thermodynamisches Gleichgewicht* mikroskopisch deuten?
6. Bleibt die Thermodynamik auch für Systeme aus wenigen Teilchen gültig?
7. Was versteht man unter einer *Binomialverteilung*?
8. Wie lautet die *Stirling-Formel*?

Zu Abschnitt 1.2

1. Welche Bedeutungen haben die Begriffe *Phasenvektor*, *Phasentrajektorie* und *Phasenraum*?
2. Wie ist das *Zeitmittel* der klassischen Observablen $F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ definiert?
3. Was besagt die Quasiergodenhypothese?
4. Was versteht man unter einem *Statistischen Ensemble*?
5. Was soll mit dem Schlagwort *Zeitmittel* = *Scharmittel* ausgedrückt werden?
6. Welcher Bezug besteht zwischen der Annahme *Zeitmittel* = *Scharmittel* und der Quasiergodenhypothese?
7. Wie antwortet die Statistische Physik auf die Frage, welchen Wert die Systemeigenschaft $F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ besitzt?
8. Was ergibt $\text{div } \mathbf{v}$, wenn $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ die 2s-dimensionale Phasenraumgeschwindigkeit ist und „div“ die Divergenz im Phasenraum meint?
9. Welche Kontinuitätsgleichung erfüllt die Dichteverteilungsfunktion $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ des Statistischen Ensembles? Welcher physikalische Sachverhalt liegt ihr zugrunde?
10. Wie lautet und wie interpretiert sich die Liouville-Gleichung?
11. Wieso bewegen sich die Ensemble-Systeme im Phasenraum wie eine *inkompressible Flüssigkeit*?
12. Das Liouville-Theorem spricht von der Erhaltung des Phasenraumvolumens. Was bedeutet das?
13. Wann nennt man eine Dichteverteilung ρ *stationär*?
14. Wie lautet die Dichteverteilungsfunktion einer mikrokanonischen Gesamtheit?
15. Welcher Systemtyp wird durch das mikrokanonische Ensemble repräsentiert?
16. Wie ist das Phasenvolumen $\Gamma(E)$ bzw. $\varphi(E)$ definiert?

Zu Abschnitt 1.3

1. Wie kann man sich modellhaft *thermisches Gleichgewicht* erklären?
2. Inwiefern ist der *irreversible Übergang ins thermische Gleichgewicht* nur für Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden verständlich?
3. Wie definiert die Statistische Physik die Entropie?
4. Wie lässt sich die Äquivalenz der Ausdrücke $\ln \Gamma_N(E, V)$, $\ln \varphi_N(E, V)$ und $\ln D_N(E, V)$ begründen?
5. Welche wesentlichen Eigenschaften müssen für die *statistische Entropie* nachgewiesen werden, damit sie mit der aus der Thermodynamik bekannten Entropie identifiziert werden kann?
6. Inwiefern ist die Entropie zweier in thermischem Kontakt stehender Systeme additiv? Welche Bedingungen müssen erfüllt sein?
7. Wie lässt sich über die Energieabhängigkeit der Entropie die Bedingung für thermisches Gleichgewicht in einem isolierten System formulieren?
8. Wie hängt die *statistische Temperatur* mit dem Phasenvolumen $\Gamma_N(E, V)$ der mikrokanonischen Gesamtheit zusammen?
9. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Temperatur, Entropie und Energie im isolierten System?
10. Wie begründet die Statistische Physik für isolierte Systeme den *Zweiten Hauptsatz*?
11. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem chemischen Potential μ , der Entropie S und der Temperatur T ?
12. Wie lässt sich das chemische Potential μ aus dem Phasenvolumen $\Gamma_N(E, V)$ berechnen?
13. Wie geht μ in die Gleichgewichtsbedingungen eines isolierten Systems ein?
14. Warum ist für die Statistische Physik der Druck p eine qualitativ andere Größe als μ und T ?
15. Wie hängt der Druck eines Gases mit dessen Hamilton-Funktion zusammen?
16. Was versteht man unter einem *äußeren Parameter* der Hamilton-Funktion? Nennen Sie Beispiele.
17. Was versteht man in der Statistischen Physik unter der quasistatischen Zustandsänderung eines isolierten Systems?
18. Formulieren Sie das allgemeine Lösungskonzept der Statistischen Physik.
19. Wie lautet der *verallgemeinerte Gleichverteilungssatz*?
20. Wieviel Energie trägt im Mittel jeder Freiheitsgrad zum *Virial der Kräfte* bei?
21. Was besagt der Virialsatz?
22. Was beinhaltet das *Gibbs'sche Paradoxon*?
23. Was versteht man unter *korrekter Boltzmann-Abzählung*? Wie lässt sie sich begründen?
24. Wie sieht das Phasenvolumen $\Gamma_N(E, V)$ eines N -Teilchengases aus, das sich aus n_0 verschiedenen Teilchensorten ($\sum_{j=1}^{n_0} N_j = N$) zusammensetzt?

Zu Abschnitt 1.4

1. Wie unterscheidet sich die kanonische von der mikrokanonischen Gesamtheit?
2. Welcher physikalischen Situation entspricht die kanonische Gesamtheit?
3. Wie lautet die normierte Dichteverteilungsfunktion $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ der kanonischen Gesamtheit?
4. Ist die kanonische Gesamtheit stationär?
5. Wie berechnet man den Mittelwert einer klassischen Observablen $F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ mithilfe der kanonischen Gesamtheit?
6. Wie ist die klassische Zustandssumme definiert?
7. Wie hängt die Zustandssumme mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge zusammen?
8. In welcher Weise lässt sich die Zustandssumme als Energieintegral über die Zustandsdichte $D_N(E, V)$ schreiben?
9. Wie hängt die innere Energie U mit der Hamilton-Funktion H zusammen?
10. Wie berechnet sich U aus der Zustandssumme?
11. Warum ist die freie Energie F das für die kanonische Gesamtheit zentrale thermodynamische Potential?
12. Welcher Zusammenhang besteht zwischen freier Energie und kanonischer Zustandssumme?
13. Welche wichtigen Forderungen muss die über die kanonische Gesamtheit definierte freie Energie erfüllen, um mit dem entsprechenden thermodynamischen Potential identifiziert werden zu können?
14. Was versteht man unter *thermischer Stabilität*?
15. Was muss für die Verteilung der Systemenergien einer kanonischen Gesamtheit um den Mittelwert $U = \langle H \rangle$ gefordert werden, um die statistische Äquivalenz mit der mikrokanonischen Gesamtheit zu gewährleisten?
16. Von welcher Größenordnung ist die relative quadratische Schwankung der Energie in der kanonischen Gesamtheit?
17. Warum kann man für Systeme aus wenigen Teilchen nicht erwarten, dass kanonische und mikrokanonische Gesamtheiten identische Resultate liefern?
18. Was muss gezeigt werden, um die Äquivalenz von kanonischer und mikrokanonischer Gesamtheit zu beweisen?

Zu Abschnitt 1.5

1. Von welcher Art sind die physikalischen Systeme, die sich zweckmäßig mit der großkanonischen Gesamtheit beschreiben lassen?
2. Wie ist das großkanonische Potential $\Omega(T, V, \mu)$ definiert?
3. Was sind die zentralen thermodynamischen Funktionen der mikrokanonischen, kanonischen und großkanonischen Gesamtheit? Wodurch sind sie ausgezeichnet?
4. Wie hängt die großkanonische Zustandssumme $\Xi_\mu(T, V)$ mit der kanonischen Zustandssumme $Z_N(T, V)$ zusammen?

Kontrollfragen

5. Welche Größe trägt die Bezeichnung *Fugazität*?
6. Wie lautet der Scharmittelwert einer Observablen $F_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ in der großkanonischen Gesamtheit?
7. Wie lässt sich die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ durch die großkanonische Zustandssumme Ξ_μ ausdrücken?
8. Wie unterscheiden sich in der großkanonischen Gesamtheit die Darstellungen $U(T, V, \mu)$ und $U(T, V, z)$ der inneren Energie?
9. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem großkanonischen Potential $\Omega(T, V, \mu)$ und der großkanonischen Zustandssumme $\Xi_\mu(T, V)$?
10. Was ist die entscheidende Voraussetzung für die *statistische Äquivalenz* von kanonischer und großkanonischer Gesamtheit?
11. In welchem Zusammenhang stehen die *großkanonisch berechnete* freie Energie $F(T, V, \langle N \rangle)$ und die großkanonische Zustandssumme $\Xi_\mu(T, V)$?
12. Was bezeichnet man als *mechanisches Stabilitätskriterium*?
13. Wie sieht die relative mittlere quadratische Schwankung der Teilchenzahl beim idealen Gas aus?

Quantenstatistik

2

Kapitel 2

2.1	Grundlagen	103
2.1.1	Statistischer Operator (Dichtematrix)	103
2.1.2	Korrespondenzprinzip	108
2.1.3	Aufgaben	110
2.2	Mikrokanonische Gesamtheit	111
2.2.1	Phasenvolumen	112
2.2.2	Dritter Hauptsatz	114
2.2.3	Aufgaben	115
2.3	Kanonische Gesamtheit	117
2.3.1	Kanonische Zustandssumme	118
2.3.2	Sattelpunktsmethode	121
2.3.3	Darwin-Fowler-Methode	124
2.3.4	Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren	132
2.3.5	Aufgaben	135
2.4	Großkanonische Gesamtheit	144
2.4.1	Großkanonische Zustandssumme	145
2.4.2	Aufgaben	150
2.5	Extremaleigenschaften thermodynamischer Potentiale	151
2.5.1	Entropie und Statistischer Operator	151
2.5.2	Boltzmann'sche H -Funktion	153
2.5.3	Entropie	155
2.5.4	Freie Energie	156

2.5.5	Großkanonisches Potential	156
2.6	Näherungsmethoden	157
2.6.1	Thermodynamische Wechselwirkungsdarstellung	158
2.6.2	Störungstheorie zweiter Ordnung	160
2.6.3	Variationsverfahren	163
2.6.4	Aufgaben	165
	Kontrollfragen	166

Unsere bisherigen, recht ausführlichen Betrachtungen zur Statistischen Physik waren rein *klassischer Natur*. Natürlich würde es uns nicht schwer fallen, Grenzen ihrer Gültigkeit aufzudecken, d. h. Widersprüche zum Experiment aufzuspüren, so wie es uns ja auch mit der Klassischen Mechanik ergangen ist. Letztlich benötigt die korrekte Naturbeschreibung natürlich die *übergeordnete* Quantenmechanik. Wir werden also die *Klassische Statistische Physik* des ersten Kapitels auf eine *Quantenstatistik* umzuschreiben haben. Dabei wird sich herausstellen, dass die grundlegenden Konzepte der Statistik dieselben bleiben, dass sie allerdings auch mit einigen typisch quantenmechanischen Aspekten zu kombinieren sind. Erinnern wir uns noch einmal: **Klassisch** gelingt die vollständige Beschreibung eines physikalischen Systems durch Angabe der *Phase* $\pi = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$, die sich den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (1.13) entsprechend zeitabhängig im *Phasenraum* ändert und damit die *Phasentrajektorie* des Systems definiert. Statistische Methoden werden notwendig bei unvollständiger Information über die zur Lösung der Bewegungsgleichungen unverzichtbaren Anfangsbedingungen, was für makroskopische Systeme der Regelfall ist.

Quantenmechanisch liegt eine ganz andere Situation vor, die gewissermaßen durch eine *doppelte Unkenntnis* charakterisiert ist. Da ist zunächst der **spezifisch quantenmechanische Indeterminismus**. Selbst wenn der Systemzustand eigentlich bekannt ist (*reiner Zustand*), sind Messergebnisse in der Regel nicht exakt vorauszusagen. Die Messung selbst führt zu einer unkontrollierbaren Störung des Systems. Diese Unsicherheit manifestiert sich in der *statistischen Interpretation* der Wellenfunktion (Abschn. 2.2.1, Bd. 5 Teil 1) und in der *Unbestimmtheitsrelation* ((1.5), (3.155), Bd. 5 Teil 1). Orte q_i und Impulse p_i sind nicht mehr gleichzeitig scharf messbar. Damit verlieren automatisch auch *Phasenraum* und *Phasentrajektorie* in der Quantenmechanik ihren Sinn; Begriffe, die ja in der Klassischen Statistischen Physik von großer Bedeutung sind. Die zweite Unsicherheit ist dann die **unvollständige Information**, die klassisch wie quantenmechanisch im Fall makroskopischer Systeme statistische Konzepte zur Problemlösung erzwingt. Sie wird im Prinzip in der Quantenstatistik genauso behandelt wie in der Klassischen Statistik. Die Hauptaufgabe wird demnach darin bestehen, die in Kap. 1 entwickelten Methoden um den oben erwähnten *typisch quantenmechanischen Aspekt* zu erweitern.

2.1.1 Statistischer Operator (Dichtematrix)

Strenghalten haben wir die soeben formulierte Problematik der *doppelten Unkenntnis*, die von der Quantenstatistik zu bewältigen ist, bereits in der *Quantenmechanik* (Abschn. 3.3.4, Bd. 5 Teil 1) diskutiert. Die simultane Ausführung der beiden qualitativ verschiedenen Mittelungsprozesse gelingt mithilfe des *Statistischen Operators*, auch *Dichtematrix* genannt, an dessen Wirkungsweise wir uns mit der folgenden Zusammenstellung

erinnern wollen. Die Darstellung soll kurz und knapp ausfallen, Einzelheiten sind im Bd. 5 Teil 1 des **Grundkurs: Theoretische Physik** nachzulesen. Allerdings ist der *Statistische Operator* für die Quantenstatistik auch von so zentraler Bedeutung, dass eine gewisse Wiederholung wichtiger Fakten gerechtfertigt sein dürfte.

Die Quantenmechanik unterscheidet zwei Typen von Zuständen, in denen sich physikalische Systeme befinden können, den *reinen* und den *gemischten Zustand*.

■ 1) Reiner Zustand

Dieser wird präpariert durch Messung eines **vollständigen** Satzes kommutierender Observabler, d. h. durch einen zur Identifikation ausreichenden Satz von Messprozessen. Einem reinen Zustand lässt sich deshalb stets ein Hilbert-Vektor $|\psi\rangle$ zuordnen. Trotzdem sind Resultate von Messungen auch an einem sich in einem solchen reinen Zustand befindlichen System in der Regel nicht mit Sicherheit vorherzusagen.

Sei \widehat{F} eine Observable mit der Eigenwertgleichung:

$$\widehat{F}|f_n\rangle = f_n|f_n\rangle ; \quad \langle f_n | f_m \rangle = \delta_{nm} .$$

Die Eigenzustände $\{|f_n\rangle\}$ mögen ein vollständiges, orthonormiertes (VON-) System darstellen. Dann lässt sich jeder Zustand $|\psi\rangle$ nach dem *Entwicklungssatz* ((3.27), Bd. 5 Teil 1) als Linearkombination der $|f_n\rangle$ schreiben:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |f_n\rangle ; \quad c_n = \langle f_n | \psi \rangle .$$

(Wir lassen so genannte *uneigentliche* Dirac-Zustände (Abschn. 3.2.4, Bd. 5 Teil 1), bei denen die Summe durch ein Integral zu ersetzen wäre, hier zunächst außer acht.) Das Betragsquadrat des Koeffizienten $|c_n|^2$ stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, bei einer Messung der Observablen \widehat{F} am Systemzustand $|\psi\rangle$ den Messwert f_n zu erhalten. Es ist eine Zahl zwischen 0 und 1, die die erwähnte *quantenmechanische Unsicherheit* der Messung zum Ausdruck bringt. Eine gesicherte Aussage ist nur dann möglich, wenn $|\psi\rangle$ als Eigenzustand zu \widehat{F} präpariert ist. Es ist deshalb sinnvoll, einen **Mittelwert** einzuführen, gedacht als *mittlerer Wert* vieler nacheinander durchgeführter Messungen an ein und demselben System unter stets gleichen Bedingungen oder aber auch simultan an vielen gleichartigen Systemen. Letzteres erinnert stark an den für die Statistik fundamentalen Begriff des *Ensembles*, dem wir in der Tat bereits in der Quantenmechanik in diesem Zusammenhang begegnet sind:

$$\begin{aligned} \langle \widehat{F} \rangle &= \sum_n f_n |c_n|^2 = \sum_n f_n \langle \psi | f_n \rangle \langle f_n | \psi \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi | \widehat{F} | f_n \rangle \langle f_n | \psi \rangle = \langle \psi | \widehat{F} | \psi \rangle . \end{aligned} \tag{2.1}$$

Im letzten Schritt haben wir die Vollständigkeitsrelation ausgenutzt.

■ 2) Gemischter Zustand

Liegt eine unvollständige Vorinformation über das zu beschreibende System vor, konnte also kein vollständiger Satz kommutierender Observabler gemessen werden, so sagt man, das System befindet sich in einem *gemischten Zustand*. Diese Situation ist typisch für die makroskopischen Systeme; aber nicht nur für die, wenn wir uns an unser Standardbeispiel, den *unpolarisierten Elektronenstrahl*, in Bd. 5 Teil 1 erinnern. Dem gemischten Zustand kann **kein** Hilbert-Vektor zugeordnet werden. Denkbar sind aber Charakterisierungen der folgenden Art:

Das System befindet sich mit der Wahrscheinlichkeit p_m in dem reinen Zustand $|\psi_m\rangle$; $m = 1, 2, \dots$:

$$0 \leq p_m \leq 1: \quad \sum_m p_m = 1.$$

Wir wissen zwar aufgrund unserer mangelhaften Vorinformation nicht wirklich, in welchem Zustand sich das System befindet, sind aber in der Lage, die Möglichkeiten ein wenig einzuschränken. $|\psi_m\rangle$ sei einer der *denkbaren* Zustände des Systems, die wir als orthonormiert voraussetzen wollen:

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}. \quad (2.2)$$

Die Annahme der Orthogonalität ist bequem, aber nicht notwendig. Wir demonstrieren in Aufgabe 2.1.2, dass die Annahme der Normiertheit eigentlich bereits ausreicht. Die Hauptaufgabe wird später darin bestehen, die Wahrscheinlichkeit p_m festzulegen, mit der sich das System im Zustand $|\psi_m\rangle$ befindet.

Wir führen nun eine Messung der Observablen \widehat{F} durch. Wenn das System *mit Sicherheit* im Zustand $|\psi_m\rangle$ wäre, würden wir gemäß (2.1) den Mittelwert

$$\langle \psi_m | \widehat{F} | \psi_m \rangle$$

erhalten. Wegen unvollständiger Information haben wir diese Sicherheit nicht, sondern sind zu einer zusätzlichen statistischen Mittelung gezwungen:

$$\langle \widehat{F} \rangle = \sum_m p_m \langle \psi_m | \widehat{F} | \psi_m \rangle. \quad (2.3)$$

Dieser Mittelwert enthält nun **zwei** unterschiedliche Prozesse, wobei der quantenmechanische *prinzipieller Natur* ist, (2.1), und sich damit in keinem Fall vermeiden lässt. Er kommt durch die Zustände selbst ins Spiel, die durch Messprozesse beeinflusst werden. Typische Konsequenzen sind die bekannten Interferenzeffekte (Abschn. 2.1, Bd. 5 Teil 1). Die statistische Mittelung (p_m) resultiert aus unvollständiger Information und wäre damit im Prinzip

behebbar. Sie ist also nicht von so grundsätzlicher Art und erfolgt über Erwartungswerte (Zahlen!), hat demnach keine Interferenzeffekte zur Folge.

Äquivalent zu (2.3) ist die Darstellung

$$\langle \hat{F} \rangle = \sum_n f_n w_n .$$

Dabei ist w_n die Wahrscheinlichkeit, bei der Messung von \hat{F} am *gemischten Zustand* den Eigenwert f_n zu finden. $w_{nm} = |\langle f_n | \psi_m \rangle|^2$ ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit für den Fall, dass sich das System mit Sicherheit im reinen Zustand $|\psi_m\rangle$ befindet. Dann gilt offenbar

$$w_n = \sum_m p_m w_{nm} , \quad (2.4)$$

wodurch die *doppelte Natur* der Quantenstatistik noch einmal zum Ausdruck gebracht wird. Die zentrale Größe der Quantenstatistik, mit der sich die beiden Mittelungsprozesse gewissermaßen simultan erfassen lassen, ist der **Statistische Operator** $\hat{\rho}$:

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| . \quad (2.5)$$

Wir stellen seine wichtigsten Eigenschaften zusammen (s. Abschn. 3.3.4, Bd. 5 Teil 1):

1. Mittelwerte

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{F}) . \quad (2.6)$$

Den Begriff der *Spur* (Sp) haben wir in Abschn. 3.2.8 in Bd. 5 Teil 1 als Summe der Diagonalelemente einer Matrix kennen gelernt. Sie hat unter anderem die nützliche Eigenschaft, von der verwendeten VON-Basis unabhängig zu sein. Das bringt rechen-technische Vorteile mit sich, da man diese dann nach Zweckmäßigkeit auswählen kann. Weitere nützliche Eigenschaften rufen wir uns mit Aufgabe 2.1.1 in Erinnerung. Wegen ihrer fundamentalen Bedeutung wollen wir den Beweis der Beziehung (2.6) noch einmal skizzieren. Es sei $\{|\varphi_i\rangle\}$ ein VON-System:

$$\begin{aligned} \langle \hat{F} \rangle &= \sum_m p_m \langle \psi_m | \hat{F} | \psi_m \rangle = \sum_{i,j} p_m \langle \psi_m | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \psi_m \rangle \\ &= \sum_{i,j} \left(\sum_m p_m \langle \varphi_j | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \varphi_i \rangle \right) \langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_j \rangle \\ &= \sum_{i,j} \hat{\rho}_{ji} \hat{F}_{ij} = \sum_j (\hat{\rho}\hat{F})_{jj} = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{F}) . \end{aligned}$$

2. Hermitezität: $\hat{\rho} = \hat{\rho}^+$

Diese Tatsache ist unmittelbar an der Definition (2.5) abzulesen. Der Projektionsope-rator $|\psi_m\rangle \langle \psi_m|$ ist hermitesch ((3.84), Bd. 5 Teil 1) und p_m reell.

2.1 Grundlagen

3. Spur

$$\text{Sp } \hat{\rho} = 1 . \quad (2.7)$$

Dies folgt direkt aus (2.6) für $\widehat{F} = \mathbf{1}$.

4. $\hat{\rho}$ nicht-negativ

Dies bedeutet, dass der Erwartungswert des Operators $\hat{\rho}$ in jedem beliebigen Zustand $|\varphi\rangle$ nicht negativ ist:

$$\langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle = \sum_m p_m |\langle \varphi | \psi_m \rangle|^2 \geq 0 .$$

Falls $|\varphi\rangle$ normiert ist, kann dieser Erwartungswert auch als Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, das durch $\hat{\rho}$ beschriebene System im Zustand $|\varphi\rangle$ anzutreffen.

5. Eigenwerte

$\hat{\rho}$ besitzt als hermitescher Operator reelle Eigenwerte und zueinander orthogonale Eigenzustände. Da wir die $|\psi_m\rangle$ als orthonormal vorausgesetzt haben (2.2), sind sie bereits die Eigenzustände mit den Wahrscheinlichkeiten p_m als zugehörige Eigenwerte. Diese Aussage ist offensichtlich nicht mehr richtig, wenn die $|\psi_m\rangle$ zwar normiert, aber nicht orthogonal sind (Aufgabe 2.1.2).

6. Reiner Zustand

Auch dieser lässt sich natürlich formal mithilfe eines Statistischen Operators behandeln. In (2.5) ist dann eines der p_m gleich 1, die anderen sind sämtlich Null (vollständige Information!). $\hat{\rho}$ ist in diesem Spezialfall also mit dem Projektionsoperator auf den reinen Zustand identisch:

$$\hat{\rho}_\psi \equiv P(\psi) = |\psi\rangle \langle \psi| . \quad (2.8)$$

Sämtliche allgemeinen Eigenschaften des Statistischen Operators bleiben selbstverständlich gültig. Wir überprüfen ($\{|\varphi_n\rangle\}$ -VON-System):

$$\text{Sp } \hat{\rho}_\psi = \sum_n \langle \varphi_n | \hat{\rho}_\psi | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \psi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \iff (2.7) ,$$

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\hat{\rho}_\psi \widehat{F}) &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{\rho}_\psi \widehat{F} | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \psi | \widehat{F} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \widehat{F} | \psi \rangle \iff (2.1), (2.6) . \end{aligned}$$

7. Operatorquadrat

Wegen der Orthonormalität der *denkbaren* Zustände $|\psi_m\rangle$ erhält man aus der Definition (2.5):

$$\hat{\rho}^2 = \sum_m p_m^2 |\psi_m\rangle \langle \psi_m| . \quad (2.9)$$

Dies bedeutet insbesondere:

$$\text{Sp } \hat{\rho}^2 = \sum_m p_m^2 . \quad (2.10)$$

Wegen $0 \leq p_m \leq 1$ ist

$$\sum_m p_m^2 \leq \sum_m p_m = 1.$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reine Zustände.

8. Zeitliche Entwicklung

Die Bewegungsgleichung des Statistischen Operators haben wir als Gl. (3.167) in Bd. 5 Teil 1 für das *Schrödinger-Bild* abgeleitet:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [H, \hat{\rho}]_- . \quad (2.11)$$

Sie wird sich im nächsten Abschnitt als das quantenmechanische Analogon zur klassischen *Liouville-Gleichung* (1.36) interpretieren lassen.

Da sich mithilfe des Statistischen Operators alle beobachtbaren Eigenschaften eines physikalischen Systems erfassen lassen, können wir andererseits *zwei gemischte Zustände identisch* nennen, wenn ihnen derselbe Statistische Operator zugeordnet ist.

2.1.2 Korrespondenzprinzip

Wir suchen nun nach einer *Zuordnung*, nach einer *Übersetzungsvorschrift* zwischen Quantenstatistik und Klassischer Statistischer Physik. Dazu haben wir uns zunächst Gedanken über den grundlegenden Begriff der *Statistischen Gesamtheit* zu machen. Dieser macht allerdings überhaupt keine Schwierigkeiten, da wir ihn in die Quantenstatistik in voller Analogie zum *klassischen Pendant* (Abschn. 1.2.2) einführen können.

Unter einem **Statistischen Ensemble** oder einer **Statistischen Gesamtheit** versteht man eine Schar (*Gemisch*) von *gedachten*, gleichartigen Systemen, die sämtlich exakte Abbilder des realen Systems sind, über das keine vollständige Information vorliegt, das sich also in einem *gemischten Zustand* befindet. Jedes Ensemble-Mitglied besetzt einen der *denkbaren* Zustände $|\psi_m\rangle$ des realen Systems. Wichtig ist, dass das Ensemble eine **inkohärente** Menge von Zuständen einnimmt. Die Systeme der Gesamtheit wechselwirken nicht miteinander, ihre Zustände interferieren nicht.

Diese Definition ist völlig gleich lautend mit der entsprechenden klassischen, womit aber auch klar ist, dass der Statistische Operator $\hat{\rho}$ in direkter Analogie zur klassischen Dichteverteilungsfunktion gesehen werden muss. Das wird insbesondere deutlich, wenn wir einmal die *Scharmittelwerte*, deren Berechnung das vornehmliche Ziel der Statistischen Physik darstellt, gegenüberstellen:

2.1 Grundlagen

Klassisch ((1.26), (1.52), (1.134), (1.135)):

$$\langle F \rangle = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) F(\mathbf{q}, \mathbf{p}),$$

$$1 \stackrel{!}{=} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}).$$

Quantenmechanisch:

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{F}),$$

$$1 \stackrel{!}{=} \text{Sp} \hat{\rho}.$$

Einen weiteren Hinweis geben die **Bewegungsgleichungen**:

Klassisch (Liouville-Gleichung (1.36)):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} \quad (H: \text{Hamilton-Funktion}).$$

Quantenmechanisch:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_- \quad (\hat{H}: \text{Hamilton-Operator}).$$

Um praktisch sämtliche Ergebnisse der Klassischen Statistischen Physik aus Kap. 1 für die Quantenstatistik übernehmen zu können, haben wir uns *nur* an das **Korrespondenzprinzip** (Abschn. 3.5 (3.228), (3.229), Bd. 5 Teil 1) zu erinnern. Dieses legt die folgenden Zuordnungen nahe (links: *klassisch*, rechts: *quantenmechanisch*):

- | | | | |
|----|--|--------|--|
| 1) | Phasenraumfunktion
$F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ | \iff | Observable (Operator)
\hat{F} |
| 2) | Dichteveerteilungsfunktion
$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ | \iff | Statistischer Operator
$\hat{\rho}$ |

- 3) Poisson-Klammer \iff Kommutator
- $$\begin{aligned} \{F, G\} &= \frac{1}{i\hbar} [\widehat{F}, \widehat{G}]_- = \\ &= \sum_j \left(\frac{\partial F}{\partial q_j} \frac{\partial G}{\partial p_j} - \frac{\partial G}{\partial q_j} \frac{\partial F}{\partial p_j} \right) \end{aligned}$$
- 4) Phasenraumintegration \iff Spur
- $$\frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int d^{3N}q d^{3N}p \dots \text{Sp}(\dots) \quad (2.12)$$
- 5) $\stackrel{\text{stationäres}}{\iff} \stackrel{\text{Ensemble}}{\iff} [\hat{\rho}, \widehat{H}]_- = 0.$

Auch in der Quantenstatistik interessieren nur *stationäre* Gesamtheiten, da nur diese zu zeitunabhängigen Scharmittelwerten führen. Für nicht explizit zeitabhängige Observable gilt ((3.211), Bd. 5 Teil 1):

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \widehat{F} \rangle = \langle [\widehat{F}, \widehat{H}]_- \rangle.$$

Unter Ausnutzung der *zyklischen Invarianz* der Spur (s. Aufgabe 2.1.1) formen wir die rechte Seite um:

$$\langle [\widehat{F}, \widehat{H}]_- \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}(\widehat{F}\widehat{H} - \widehat{H}\widehat{F})) = \text{Sp}(\widehat{H}\hat{\rho}\widehat{F} - \hat{\rho}\widehat{H}\widehat{F}) = \text{Sp}([\widehat{H}, \hat{\rho}]_- \widehat{F}).$$

Damit folgt also in der Tat:

$$\frac{d}{dt} \langle \widehat{F} \rangle = 0 \iff [\widehat{H}, \hat{\rho}]_- = 0. \quad (2.13)$$

2.1.3 Aufgaben

Aufgabe 2.1.1

Es seien $\widehat{F}, \widehat{G}, \widehat{H}$ quantenmechanische Operatoren und α, β komplexe Zahlen. Beweisen Sie die folgenden nützlichen Eigenschaften der Spur:

1. $\text{Sp} \widehat{F}^+ = (\text{Sp} \widehat{F})^*$,
2. $\text{Sp}(\alpha \widehat{F} + \beta \widehat{G}) = \alpha \text{Sp} \widehat{F} + \beta \text{Sp} \widehat{G}$,
3. $\text{Sp}(\widehat{F}^+ \widehat{F}) \geq 0$,
4. $\text{Sp}(\widehat{F}\widehat{G}\widehat{H}) = \text{Sp}(\widehat{H}\widehat{F}\widehat{G}) = \text{Sp}(\widehat{G}\widehat{H}\widehat{F}) \quad (\text{zyklische Invarianz der Spur}),$
5. $\text{Sp}(\widehat{U}^+ \widehat{F} \widehat{U}) = \text{Sp} \widehat{F}, \quad \widehat{U}: \text{unitärer Operator.}$

Aufgabe 2.1.2

Beweisen Sie, dass die charakteristischen Eigenschaften des Statistischen Operators,

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle\psi_m|,$$

auch dann erhalten bleiben, wenn die Zustände $|\psi_m\rangle$ zwar normiert, aber nicht orthogonal sind.

Aufgabe 2.1.3

Kann der Statistische Operator

$$\rho = \alpha \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 3 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} \quad (\alpha: \text{reell})$$

einen reinen Zustand beschreiben? Wenn ja, was muss für α gelten?

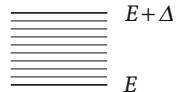
2.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Wir wollen nun damit beginnen, die in der Klassischen Statistischen Physik des ersten Kapitels kennen gelernten *Statistischen Gesamtheiten* in die Quantenstatistik zu übertragen.

Die Aufgabe ist als gelöst anzusehen, wenn es uns gelingt, den für die betreffende Gesamtheit zuständigen *Statistischen Operator* anzugeben. Beginnen werden wir auch hier mit der *mikrokanonischen Gesamtheit*, für die der Statistische Operator leicht ableitbar ist, wenn man die Gültigkeit des Postulats *gleicher „a priori“-Wahrscheinlichkeiten* (Abschn. 1.1.1) akzeptiert. Bei der Detail-Diskussion der mikrokanonischen Gesamtheit werden wir uns allerdings auf die Dinge beschränken, die wirklich neu, also quantenmechanischer Natur sind. Die weiteren Überlegungen, die völlig parallel zur *klassischen Betrachtung* in Kap. 1 verlaufen, sollen nur angedeutet werden. Es empfiehlt sich jedoch, im Bedarfsfall die entsprechenden Passagen im Kap. 1 nachzulesen. Das gilt auch für die beiden dann folgenden Kapitel zur kanonischen (Abschn. 2.3) und zur großkanonischen Gesamtheit (Abschn. 2.4).

Nach Entwicklung der mikrokanonischen Gesamtheit werden wir in der Lage sein, den *Dritten Hauptsatz* zu kommentieren (Abschn. 2.2.2), der quantenmechanischer Natur ist und deshalb in Kap. 1 noch ausgespart werden musste.

Abb. 2.1 Energietoleranz eines (quasi-)isolierten makroskopischen Systems



2.2.1 Phasenvolumen

Der aussondernde Gesichtspunkt für die mikrokanonische Gesamtheit ist wie in der Klassischen Statistischen Physik die Tatsache, dass ein

- ▶ isoliertes System

mit quasi-scharfer Energie zwischen E und $E + \Delta$ beschrieben werden soll. Dabei ist Δ eine kleine *Energietoleranz*. Exakte Energiekonstanz ist bei den uns hier interessierenden makroskopischen Systemen **nicht** zu erwarten (s. Bemerkungen in Abschn. 1.1.1). Das System, dessen Hamilton-Operator sicher zeitunabhängig ist, soll sich natürlich im thermischen Gleichgewicht befinden. Die zugehörige *Gesamtheit* muss deshalb auf jeden Fall durch eine **stationäre** Verteilung charakterisiert sein. Dies bedeutet nach (2.13), dass der Statistische Operator $\hat{\rho}$ mit dem Hamilton-Operator kommutiert. Die Quantenmechanik lehrt, dass dann $\hat{\rho}$ und \hat{H} einen gemeinsamen Satz von Eigenzuständen besitzen müssen. Diese Tatsache hilft uns bei der folgenden Ableitung von $\hat{\rho}$:

Denkbare Zustände des Systems sind solche mit Energien zwischen E und $E + \Delta$. Die Energiedarstellung wird deshalb günstig sein:

$$\begin{aligned} \hat{H}|E_n\rangle &= E_n|E_n\rangle, \\ \langle E_n | E_m \rangle &= \delta_{nm}; \quad \langle E_n | \hat{H} | E_m \rangle = E_m \delta_{nm}. \end{aligned} \tag{2.14}$$

Auch $\hat{\rho}$ muss in der Energiedarstellung diagonal sein:

$$\langle E_n | \hat{\rho} | E_m \rangle \sim \delta_{nm}.$$

Für (quasi-)isolierte Systeme gilt das fundamentale *Postulat gleicher „a priori“-Wahrscheinlichkeiten* (Abschn. 1.1.1), d. h., alle mit den Randbedingungen verträglichen Zustände sollten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Dann liegt aber der folgende Ansatz auf der Hand:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{\text{MKG}} &= \sum_m p_m^{\text{MKG}} |E_m\rangle \langle E_m|, \\ p_m^{\text{MKG}} &= \begin{cases} \text{const}, & \text{falls } E < E_m < E + \Delta, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned} \tag{2.15}$$

Die Konstante ist leicht aus der Bedingung $\text{Sp } \hat{\rho} = 1$ bestimmbar. Wir definieren zunächst:

$$\Gamma(E) = \text{Sp} \left(\sum_m^{E < E_m < E + \Delta} |E_m\rangle \langle E_m| \right). \tag{2.16}$$

2.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Das ist das quantenstatistische Analogon zum klassischen **Phasenvolumen** (1.44). Seine Bedeutung erkennen wir, wenn wir die Spur in der Energiedarstellung auswerten:

$$\Gamma(E) = \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} 1 = \begin{array}{l} \text{Anzahl der Zustände mit Energien} \\ \text{zwischen } E \text{ und } E + \Delta. \end{array}$$

Im konkreten Fall wird $\Gamma(E)$ natürlich auch noch von anderen Parametern abhängen, wie zum Beispiel N und V . Das werden wir im Bedarfsfall durch entsprechende Indizes kennlich machen.

Aus $\text{Sp } \hat{\rho} = 1$ folgt also für die Gewichte p_m der mikrokanonischen Gesamtheit entsprechend (2.15):

$$p_m^{\text{MKG}} = \frac{1}{\Gamma(E)} \quad \text{für alle } m \text{ mit } E < E_m < E + \Delta. \quad (2.17)$$

Mittelwerte von Observablen \widehat{F} berechnen sich dann im Konzept der mikrokanonischen Gesamtheit gemäß:

$$\langle \widehat{F} \rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \text{Sp} \left(\sum_m^{E < E_m < E + \Delta} |E_m\rangle \langle E_m| \widehat{F} \right). \quad (2.18)$$

Wendet man hierauf das Korrespondenzprinzip des letzten Abschnitts an und vergleicht mit dem klassischen Scharmittel (1.52), so lässt sich die völlige Äquivalenz leicht erkennen. Man beachte, dass in (2.18) über *Zustände* summiert wird, nicht über *Energien*. Im Fall von Entartung sind alle Zustände explizit zu zählen.

Alle weiteren Überlegungen, insbesondere der Anschluss an die Thermodynamik, gestalten sich nun exakt so wie in der Klassischen Statistischen Physik (Abschn. 1.3). Die Argumente können wortwörtlich übernommen werden, brauchen deshalb hier nicht vollständig wiederholt zu werden. Als Beispiel sei nur die *innere Energie* U erwähnt:

$$U \equiv \langle \widehat{H} \rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \text{Sp} \left(\sum_m^{E < E_m < E + \Delta} |E_m\rangle \langle E_m| \widehat{H} \right) = \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} E_m \approx E. \quad (2.19)$$

Dies stimmt mit (1.57) überein! – Die *Entropie* stellt auch in der Quantenstatistik die zentrale Größe der mikrokanonischen Gesamtheit dar, da deren Variable $U = E, V, N$ die *natürlichen* Variablen der Entropie sind. Ihre Definition lautet analog zu (1.71):

$$S = k_B \ln \Gamma(E). \quad (2.20)$$

(Genauer: $\Gamma(E) \rightarrow \Gamma_N(E, V)$ für ein N -Teilchen-Quantensystem im Volumen V .) Mit der Definition (2.20) wird in der Quantenstatistik ein *Gibb'sches Paradoxon* (Abschn. 1.3.7) übrigens vermieden. Die korrekte Abzählung der Zustände ist durch (2.16) bereits gewährleistet. – Führt man schließlich noch über

$$D(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Gamma(E)}{\Delta} \quad (2.21)$$

eine Zustandsdichte $D(E)$ ein, so ist für makroskopische Systeme die Darstellung

$$S = k_B \ln D(E) \quad (2.22)$$

zu (2.20) äquivalent. Der Beweis entspricht dem zu (1.74). – Bisweilen kann auch das zum klassischen Phasenvolumen $\varphi(E)$ (1.48) passende quantenmechanische Analogon,

$$\varphi(E) = \sum_m^{E_m \leq E} 1, \quad (2.23)$$

nützlich sein. Es bestehen wie in der Klassischen Statistischen Physik die Zusammenhänge:

$$\Gamma(E) = \varphi(E + \Delta) - \varphi(E); \quad D(E) = \frac{d}{dE} \varphi(E). \quad (2.24)$$

$\varphi(E)$ ist einfach die Zahl der Eigenzustände des Hamilton-Operators mit Energien kleiner oder gleich E .

2.2.2 Dritter Hauptsatz

Die ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik konnten wir im Rahmen der Klassischen Statistischen Physik begründen. Das haben wir in den Abschnitten 1.3.3 und 1.3.5 durchgeführt und in der *thermodynamischen Grundrelation* (1.103) zusammengefasst. Die Diskussion des Dritten Hauptsatzes mussten wir zurückstellen, da er quantenmechanischer Natur ist. Er lautet ((3.82), (3.83), Bd. 4):

Die Entropie eines thermodynamischen Systems ist am absoluten Nullpunkt ($T = 0$) eine universelle Konstante, die man zu Null wählen kann. Dies gilt unabhängig von den Werten der anderen Zustandsvariablen.

Die praktischen Konsequenzen (z. B. Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes) des Dritten Hauptsatzes, der auch *Nernst'scher Wärmesatz* genannt wird, haben wir in Abschn. 3.8 von Bd. 4 besprochen. Wir können nun versuchen, ihn anhand der quantenstatistischen Formulierungen (2.20) bzw. (2.22) der Entropie auch zu begründen.

Besitzt das System ein diskretes Energiespektrum, so gibt es einen energetisch tiefsten Zustand, den *Grundzustand*. Genau diesen wird es für $T \rightarrow 0$ annehmen. Ist der Grundzustand *gfach entartet*, so folgt aus (2.20) für die Entropie am absoluten Nullpunkt:

$$S(T = 0) = k_B \ln g. \quad (2.25)$$

2.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Bei fehlender Entartung ($g = 1$) ist der Dritte Hauptsatz wegen $\ln 1 = 0$ direkt an dieser Formel ablesbar. Ein Problem ergibt sich jedoch für $g > 1$, wenn der Grundzustand zum Beispiel infolge *innerer Symmetrien* des Hamilton-Operators entartet ist. S wäre dann nicht gleich Null. Anders ausgedrückt: Da das *Nernst'sche Wärmetheorem* sich bislang immer als richtig erwiesen hat, könnte man auch schließen, dass solche Symmetrien bei $T = 0$ zum Beispiel durch Phasenübergänge *gebrochen* sind.

Bei Systemen mit quasi-kontinuierlichen Spektren (z. B. makroskopische Festkörper) untersucht man die Entropie besser mithilfe der Darstellung (2.22), wonach das $T \rightarrow 0$ -Verhalten der *Zustandsdichte* $D(E)$ entscheidend wird. Bei allen rechenbaren (!) Fällen stellt sich die Zustandsdichte in der Tat für $T \rightarrow 0$ so dar, dass der Dritte Hauptsatz erfüllt ist. So ist für die Gitterdynamik eines Festkörpers bei tiefen Temperaturen die *Debye'sche Theorie* anwendbar, mit der man einen Beitrag zur Wärmekapazität in der Form $C_V = \alpha T^3$ berechnet (s. Aufgabe 2.3.12 und Abschn. 3.3.7). Die Entropie verschwindet am Nullpunkt also wie T^3 . Die Sommerfeld'sche Theorie der Metallelektronen (Abschn. 3.2) führt zu einem linearen Tieftemperaturverhalten der Wärmekapazität ($C_V = \gamma T$). Auch das ist im Einklang mit dem Dritten Hauptsatz. Dieser wird jedoch verletzt durch das klassische ideale Gas; allerdings handelt es sich bei diesem für $T \rightarrow 0$ auch nicht um ein realistisches Modellsystem.

Wir stellen fest, dass auch im Rahmen der Quantenstatistik der Dritte Hauptsatz nicht allgemein und streng beweisbar ist. Es bleibt letztlich doch ein Theorem, basierend auf empirischer Erfahrung, allerdings auch stark gestützt durch quantenstatistisch auswertbare Spezialfälle und Modellsysteme.

2.2.3 Aufgaben

Aufgabe 2.2.1

Drücken Sie die Wahrscheinlichkeiten p_m in der allgemeinen Definition des Statischen Operators

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m|$$

für die mikrokanonische Gesamtheit durch die Entropie S bzw. durch die freie Energie $F = U - TS$ aus!

Aufgabe 2.2.2

1. Es sei

$$\hat{\rho}(E) = \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} |E_m\rangle \langle E_m|$$

der mikrokanonische Statistische Operator in der Energiedarstellung. Welche Gestalt erhält $\hat{\rho}$, wenn statt der Eigenzustände $|E_m\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H} ein anderes vollständiges Orthonormalsystem zur Darstellung benutzt wird? Ändert sich dabei das quantenmechanische *Phasenvolumen* $\Gamma(E)$?

2. \hat{A} sei eine Observable, die mit \hat{H} nicht vertauscht, für deren Eigenzustände $|a_n\rangle$ zum Eigenwert a_n aber eine Entwicklung nach den $|E_m\rangle$ bekannt sei. Berechnen Sie den mikrokanonischen Mittelwert $\langle \hat{A} \rangle$!

Aufgabe 2.2.3

Ein System von N an Gitterplätzen lokalisierten $S = 1/2$ -Spins befindet sich in einem homogenen Magnetfeld \mathbf{B} . Jedem Spin ist ein magnetisches Moment μ_B zugeordnet. Die Energie des Systems im Magnetfeld ist dann durch

$$E = -(N_\uparrow - N_\downarrow)\mu_B B = -M\mu_B B$$

gegeben, wobei N_\uparrow (N_\downarrow) die Zahl der Spins parallel (antiparallel) zu \mathbf{B} bezeichnet. Berechnen Sie mit der mikrokanonischen Gesamtheit als Funktionen von N und M

1. die Entropie S des Systems,
2. die Temperatur T ,
3. die innere Energie U ,
4. die Wärmekapazität C_V .

Aufgabe 2.2.4

Gegeben sei ein System von N unterscheidbaren Teilchen. Deren mögliche Energien seien ϵ_r ($r = 1, 2, 3, \dots$).

1. Berechnen Sie die Entropie $S(E)$ des Systems. Nehmen Sie der Einfachheit halber an, dass alle Besetzungszahlen N_r der Niveaus ϵ_r die Benutzung der Stirling-Formel erlauben!

2. Berechnen Sie die Gleichgewichtsverteilung $\{N_r\}$ der Besetzungszahlen N_r , d. h. die wahrscheinlichste Verteilung, unter den Nebenbedingungen:

$$\text{festes } N = \sum_r N_r ,$$

$$\text{festes } E = \sum_r N_r \epsilon_r .$$

Berücksichtigen Sie diese Nebenbedingungen nach der Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren (1.2.5, Bd. 2).

3. Diskutieren Sie die physikalische Bedeutung der Multiplikatoren!

Aufgabe 2.2.5

Berechnen Sie die Erwartungswerte $\langle \hat{p}_x^2 \rangle$, $\langle \hat{p}_y^2 \rangle$, $\langle \hat{q}_x^2 \rangle$, $\langle \hat{q}_y^2 \rangle$, $\langle \hat{T} \rangle$ und $\langle \hat{V} \rangle$ ($\hat{T}(\hat{V})$): Operator der kinetischen (potentiellen) Energie über der mikrokanonischen Gesamtheit für einen zweidimensionalen, quantenmechanischen, harmonischen Oszillator der Masse m und der Frequenz ω .

Aufgabe 2.2.6

Betrachten Sie ein System von N harmonischen Oszillatoren gleicher Masse m und gleicher Frequenz ω . Es besitze die Energie

$$E = \frac{1}{2} N \hbar \omega + N_0 \hbar \omega \quad (N_0 \geq 0; \text{ ganz}) .$$

1. Berechnen Sie das quantenmechanische *Phasenvolumen* $\Gamma_N(E)$.
2. Berechnen Sie Entropie S und Temperatur T als Funktionen der Energie E .
3. Geben Sie den Zusammenhang zwischen der Quantenzahl N_0 und der Temperatur T an.

2.3 Kanonische Gesamtheit

Die mikrokanonische Gesamtheit mit ihren Variablen E, V, N ist der Beschreibung von isolierten bzw. quasiisolierten Systemen angepasst. Dies entspricht eigentlich eher selten der experimentellen Situation. Häufiger ist sicher der Fall eines Systems mit fester Teilchenzahl N und konstantem Volumen V in thermischem Kontakt mit einem Wärmebad der

Temperatur T . Wir haben in Abschn. 1.4 im Rahmen der Klassischen Statistischen Physik bereits die *kanonische Gesamtheit* als das zu den Variablen T, V, N gehörende Statistische Ensemble kennen gelernt. Bei der Ableitung des Konzepts der *kanonischen* aus dem der *mikrokanonischen Gesamtheit* wurden in Abschn. 1.4.1 eigentlich keine spezifisch klassischen Gesichtspunkte verwendet, sodass wir den entsprechenden *quantenmechanischen Übergang* auf fast identische Weise vollziehen können. Das wird in Abschn. 2.3.1 durchgeführt, wobei allerdings aus eben diesem Grunde nicht alle Einzelheiten in der gleichen Ausführlichkeit wie in Abschn. 1.4.1 präsentiert zu werden brauchen. Wir werden uns vielmehr noch mit zwei weiteren Methoden befassen, die einen *direkten Zugang* zur *kanonischen Zustandssumme* gestatten, ohne Bezug zur *mikrokanonischen Gesamtheit* zu nehmen. Insbesondere werden wir dabei mathematische Verfahren kennen lernen, die sich zur Lösung typischer Probleme der Quantenstatistik bewährt haben.

2.3.1 Kanonische Zustandssumme

Auch in der Quantenstatistik erweist sich die zu (1.136) analoge Zustandssumme als die zentrale Größe, über die sich alle wichtigen Relationen berechnen lassen. Wir wollen ihre Bestimmung in diesem Abschnitt kurz skizzieren. Dazu betrachten wir, wie für die *klassische Schlusskette* in Abschn. 1.4.1, ein Referenzsystem Σ_1 als sehr kleinen, aber makroskopischen Teil eines sehr großen, isolierten Systems Σ , für das sich eine mikrokanonische Gesamtheit angeben lässt. Dieses Gesamt- oder *Übersystem* Σ möge sich im thermischen Gleichgewicht befinden, sodass sich eine Entropie definieren lässt und sich in ganz Σ , also auch in Σ_1 , dieselbe Temperatur T eingestellt hat. Das *Komplementärsystem* Σ_2 ($\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$) bildet für das wesentlich kleinere Σ_1 ein *Wärmebad* der Temperatur T . Zur Einstellung des *thermischen Gleichgewichts* müssen Σ_1 und Σ_2 natürlich Energie austauschen, also miteinander wechselwirken. Wie schon des Öfteren angenommen (s. Begründung zu (1.82)), sei der Kontakt allerdings so schwach, dass von einer expliziten Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie in den folgenden Überlegungen abgesehen werden kann.

Das *kanonische Ensemble* soll aus zu Σ_1 physikalisch äquivalenten Systemen bestehen, von denen jedes sich in einem für Σ_1 *denkbaren* Zustand $|\psi_m\rangle$ befindet. Zur Ableitung des Statistischen Operators $\hat{\rho}$ benötigen wir nach (2.5) die Wahrscheinlichkeit p_m , mit der Σ_1 nun tatsächlich den Zustand $|\psi_m\rangle$ annimmt. Es soll sich bei $|\psi_m\rangle$ um einen Eigenzustand des Hamilton-Operators \hat{H} zum Eigenwert E_m handeln. Das Gesamtsystem ist isoliert und hat die Energie E . Es muss also

$$E = E_m + E_2$$

gelten, wenn E_2 die Energie des *Komplementärsystems* Σ_2 ist. Die Zahl der Zustände des Gesamtsystems zur Energie E ist durch

$$\Gamma(E) = \sum_{E_1} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1)$$

2.3 Kanonische Gesamtheit

gegeben, wobei die Summe über **alle** Energien E_1 des kleinen Untersystems Σ_1 läuft. Wenn sich Σ_1 aber in einem definierten Zustand $|\psi_m\rangle$ mit $E_1 = E_m$ befindet, so bleiben dem Gesamtsystem nur noch $\Gamma_2(E - E_m)$ Möglichkeiten. Nach dem auf isolierte Systeme zugeschnittenen *Postulat gleicher „a priori“-Wahrscheinlichkeiten* (Abschn. 1.1.1) kommen alle diese Möglichkeiten mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor. Je mehr Zustände des Gesamtsystems zu einem Σ_1 -Zustand $|\psi_m\rangle$ möglich sind, desto wahrscheinlicher ist es dann natürlich, dass sich Σ_1 in eben diesem Zustand $|\psi_m\rangle$ tatsächlich befindet:

$$p_m \sim \Gamma_2(E - E_m).$$

Diese Begründung entspricht haargenau der, die wir im klassischen Fall für (1.133) verwendet haben. – Wegen der gewählten Größenordnungsunterschiede zwischen Σ_1 einerseits und Σ, Σ_2 andererseits können wir davon ausgehen, dass stets $E_m \ll E$ sein wird, womit sich eine Taylor-Entwicklung rechtfertigen lässt. Man kann sich klar machen, dass diese sinnvollerweise nicht direkt am *Phasenvolumen* Γ_2 , sondern an seinem Logarithmus vollzogen wird:

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_2(E - E_m) &= \ln \Gamma_2(E) - E_m \left(\frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Gamma_2(E_2) \right)_{E_2=E} + \dots \\ &\approx \ln \Gamma_2(E) - \frac{E_m}{k_B T} + \dots \end{aligned}$$

Eigentlich sollte rechts mit T die Temperatur gemeint sein, die Σ_2 bei der Energie E und nicht bei der Energie $E - E_m$ im thermodynamischen Gleichgewicht annehmen würde. Wegen $E - E_m \approx E$ wird sie sich jedoch kaum von der Temperatur T des isolierten Gesamtsystems unterscheiden. (Dieselbe Vereinfachung haben wir auch bei der klassischen Ableitung benutzt!) Der erste Summand in dem obigen Ausdruck ist für Σ_1 eine Konstante. Es gilt also:

$$p_m \sim \Gamma_2(E - E_m) \sim \exp(-\beta E_m).$$

Das wiederum bedeutet für den **Statistischen Operator**:

$$\hat{\rho} \sim \sum_m e^{-\beta E_m} |E_m\rangle \langle E_m| = e^{-\beta \hat{H}} \sum_m |E_m\rangle \langle E_m|.$$

Rechts steht die Identität für Zustände des Σ_1 -Hilbert-Raums. Die Proportionalitätskonstante ist durch die Normierungsbedingung (2.7) festgelegt:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Sp } e^{-\beta \hat{H}}}.$$
(2.26)

Damit ist $\hat{\rho}$ für das kanonische Ensemble vollständig bestimmt. Man vergleiche diesen Ausdruck mit der klassischen, kanonischen Dichteveverteilungsfunktion $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ in (1.134) unter

Beachtung des Korrespondenzprinzips aus Abschn. 2.1.2, um die völlige Äquivalenz festzustellen.

$\hat{\rho}$ kommutiert offenbar mit dem Hamilton-Operator \hat{H} und beschreibt somit eine *stationäre Gesamtheit*. Der Nenner in (2.26) stellt die außerordentlich wichtige

Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit

$$Z(T) = \text{Sp } e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.27)$$

dar. (Handelt es sich um ein N -Teilchen-System im Volumen V , so werden wir später wie im klassischen Fall $Z_N(T, V)$ schreiben.) (2.27) ist die darstellungsunabhängige Formulierung der Zustandssumme, für praktische Zwecke am bedeutendsten ist die Energiedarstellung:

$$Z(T) = \sum_n e^{-\beta E_n} . \quad (2.28)$$

Die Auswertung der Spur in (2.27) im VON-System der Energieeigenzustände $|E_n\rangle$ macht klar, dass in (2.28) über alle **Zustände** summiert wird. Die Exponentialfunktionen $e^{-\beta E_n}$ zu entarteten Zuständen müssen dem Entartungsgrad entsprechend häufig gezählt werden.

Mit (2.26) findet man für den Erwartungswert einer beliebigen Observablen \hat{F} in der *kanonischen Gesamtheit* einen zu (1.135) äquivalenten Ausdruck:

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{F}) = \frac{\text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{F})}{\text{Sp } e^{-\beta \hat{H}}} . \quad (2.29)$$

Damit haben wir sämtliche Fakten, um den Anschluss an die Thermodynamik herzustellen, und auch um die quantenmechanische Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit aufzuzeigen. Das wollen wir hier allerdings nicht mehr im Detail durchführen. Die Ableitungen und Begründungen sind **exakt** dieselben wie die *klassischen* in den Abschnitten 1.4.2 bis 1.4.4. So liest man direkt an (2.29) die Darstellung der **inneren Energie** ab (N -Teilchen-System im Volumen V):

$$U = \langle \hat{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T, V) . \quad (2.30)$$

Die wichtige Schwankungsformel (1.149) gilt klassisch wie quantenmechanisch (s. Aufgabe 2.3.1), nur hat man für die Quantenstatistik natürlich die Hamilton-Funktion durch den Hamilton-Operator zu ersetzen:

$$\sqrt{\frac{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}{\langle \hat{H} \rangle^2}} = \frac{\sqrt{C_V k_B T^2}}{U} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} . \quad (2.31)$$

2.3 Kanonische Gesamtheit

Mit ihr bestätigt sich, dass im Fall makroskopischer Systeme *praktisch alle* Glieder der kanonischen Gesamtheit dieselbe Energie $E = \langle \hat{H} \rangle$ haben. Das hatten wir bereits in Abschn. 1.4 als entscheidende Voraussetzung dafür erkannt, dass das kanonische Ensemble *statistisch äquivalent* zu einem mikrokanonischen Ensemble der Energie $E = U = \langle \hat{H} \rangle$ ist. Die Variablen der kanonischen Gesamtheit (T, V, N) sind die natürlichen Variablen der **freien Energie**,

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_N(T, V), \quad (2.32)$$

deren Zusammenhang mit der Zustandssumme sich wie in Abschn. 1.4.2 herleitet. Für *Druck* und *Entropie* gelten die Formeln (1.142) und (1.146), wenn man dort $Z_N(T, V)$ als die quantenmechanische Zustandssumme interpretiert. Die Äquivalenz von *mikrokanonisch* und *kanonisch* eingeführten Größen wie Entropie und Temperatur beweist sich ohne jede Änderung wie in Abschn. 1.4.4.

Setzt sich das zu untersuchende System aus zwei nicht- bzw. nur schwach miteinander wechselwirkenden unterscheidbaren Teilsystemen Σ_a und Σ_b zusammen, so faktorisiert die Zustandssumme, da sich die Eigenzustände des Gesamtsystems als direkte Produkte der Einzel-Eigenzustände schreiben lassen und die Eigenenergien als Summe aus je einer Energie von Σ_a und Σ_b :

$$Z(T) = \sum_{n_a} \sum_{n_b} e^{-\beta(E_{n_a} + E_{n_b})} = Z_a(T)Z_b(T). \quad (2.33)$$

Darin manifestiert sich die Additivität der freien Energie:

$$F(T) = F_a(T) + F_b(T). \quad (2.34)$$

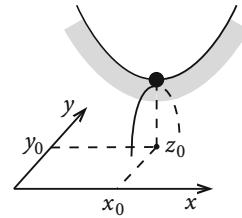
2.3.2 Sattelpunktmethode

Im vorigen Abschnitt haben wir die kanonische Zustandssumme letztlich aus der mikrokanonischen Gesamtheit abgeleitet. Es gibt einen direkteren Weg, der in Abschn. 2.3.3 als **Darwin-Fowler-Methode** vorgestellt werden soll. Dieser bedient sich eines Verfahrens, das auch in anderen Zusammenhängen der Statistischen Physik eine wichtige Rolle spielt. Es soll deshalb hier zunächst, losgelöst von der eigentlichen Thematik, als allgemeines Lösungsverfahren sowohl der Klassischen Statistischen Physik als auch der Quantenstatistik entwickelt werden. Es handelt sich um die so genannte *Sattelpunktmethode*.

Man hat es in der Statistischen Physik sehr häufig mit Integralen der Form

$$I_M = \int_C \exp(Mg(z)) dz \quad (2.35)$$

Abb. 2.2 Darstellung eines Sattelpunkts



zu tun, wobei M eine sehr große Zahl ($M \rightarrow \infty$) ist, und

$$g(z) = u(x, y) + i v(x, y) \quad (z = x + iy)$$

eine analytische Funktion in einem Gebiet darstellt, in dem der Weg C verläuft. An der Stelle $z = z_0$ möge die erste Ableitung von $g(z)$ verschwinden, sodass Real- und Imaginärteil dort Extremwerte annehmen:

$$\left. \frac{dg(z)}{dz} \right|_{z=z_0=x_0+iy_0} = 0 . \quad (2.36)$$

Entscheidend wird für das Folgende die Tatsache werden, dass sich der Weg C im Analytizitätsbereich beliebig verschieben lässt, ohne dass sich der Wert des Integrals I_M dabei ändern würde. Wir werden ihn deshalb auch durch z_0 legen können.

Real- und Imaginärteil einer differenzierbaren komplexen Funktion genügen der Laplace-Gleichung im Zweidimensionalen, d. h. den *Cauchy-Riemann'schen Differentialgleichungen* (Aufgabe 2.3.18):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 ; \quad \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0 .$$

Kombiniert man diese mit der Extremwertbedingung (2.36),

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{z_0} = \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{z_0} = \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{z_0} = \left. \frac{\partial v}{\partial y} \right|_{z_0} = 0 ,$$

so erkennt man, dass Real- und Imaginärteil der Funktion $g(z)$ in z_0 einen **Sattelpunkt** besitzen. Wegen

$$\left. \frac{\partial^2 (u, v)}{\partial x^2} \right|_{z_0} = - \left. \frac{\partial^2 (u, v)}{\partial y^2} \right|_{z_0}$$

ist nämlich das Extremum von u bzw. v in z_0 in x -Richtung ein Minimum und in y -Richtung ein Maximum oder umgekehrt. – Natürlich hat nicht nur $g(z)$ in z_0 einen Sattelpunkt, sondern auch der gesamte Integrand in (2.35):

$$J(z) \equiv \exp(Mg(z)) .$$

2.3 Kanonische Gesamtheit

Wegen

$$J''(z = z_0) = Mg''(z_0)J(z_0)$$

stoßen für $M \rightarrow \infty$ im Sattelpunkt z_0 ein extrem scharfes Minimum und ein extrem scharfes Maximum aufeinander. Das lässt für große M spezielle Näherungen zu.

Wir legen den Weg C so, dass der Realteil $u(x, y)$ von $g(z)$ in z_0 ein Maximum besitzt und der Imaginärteil $v(x, y)$ in der Nähe von z_0 nahezu konstant ist, sodass keine allzu starken Oszillationen von $J(z)$ zu befürchten sind. Für großes M hat dieses für den Betrag des Integranden in (2.35) ein äußerst scharfes Maximum zur Folge. Wenn kein weiterer Punkt auf C ein ähnlich ausgeprägtes Maximum bewirkt, wird im Wesentlichen nur die unmittelbare Umgebung von z_0 zum Integral beitragen. Wir entwickeln deshalb $g(z)$ bis zur zweiten Ordnung um z_0 :

$$g(z) \approx g(z_0) + \frac{1}{2}g''(z_0)(z - z_0)^2$$

und setzen dies in (2.35) ein:

$$I_M \approx \exp(Mg(z_0)) \int_C \exp\left(\frac{1}{2}Mg''(z_0)(z - z_0)^2\right) dz .$$

Der Weg C wird so gewählt, dass zumindest in der unmittelbaren Umgebung von z_0

$$t = \sqrt{-g''(z_0)}(z - z_0)$$

reell ist. (Wenn zum Beispiel $z_0 = x_0$ und $g''(x_0) > 0$ beide reell sind, so würde der Weg C parallel zur imaginären Achse durch x_0 zu wählen sein (Aufgabe 2.3.19).) Es folgt:

$$I_M \approx \frac{\exp(Mg(z_0))}{\sqrt{-g''(z_0)}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}Mt^2\right) dt .$$

Wegen des rasch abfallenden Integranden können wir in einem weiteren harmlosen Näherungsschritt die Integrationsgrenzen nach $\pm\infty$ ziehen. Das Integral nimmt dann den Wert $\sqrt{\pi}$ an:

$$I_M \approx \sqrt{\frac{2\pi}{-Mg''(z_0)}} e^{Mg(z_0)} . \quad (2.37)$$

Diese sehr nützliche Integralabschätzung ist umso genauer, je größer M ist. Natürlich setzt sie $g''(z_0) \neq 0$ voraus.

Sehr häufig benötigt man in der Statistischen Physik nicht I_M , sondern den Logarithmus von I_M . Dann lässt sich (2.37) für große M weiter vereinfachen, weil die Wurzel lediglich einen Beitrag der Größenordnung $\ln M$ liefert:

$$\ln I_M \approx Mg(z_0) .$$

2.3.3 Darwin-Fowler-Methode

Wegen ihrer fundamentalen Bedeutung für die Quantenstatistik soll die *kanonische Zustandssumme* (2.28) in diesem Kapitel noch einmal auf etwas direkterem Weg als in Abschn. 2.3.1 hergeleitet werden. Wir benutzen dazu ein Verfahren, das auf Darwin und Fowler zurückgeht (RH. Fowler, *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge 1966). Dieses verwendet insbesondere die gerade vorgestellte *Sattelpunktsmethode*. Die folgenden Gedankengänge werden allerdings keine neuen Resultate liefern, sondern lediglich die aus Abschn. 2.3.1 bestätigen.

Wir gehen davon aus, dass dem uns interessierenden, makroskopischen System die Energieniveaus

$$E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_m < \dots$$

zur Verfügung stehen. Wegen der stets freien Wahl des Energienullpunktes können wir annehmen, dass sämtliche Energien positiv sind. Ferner wählen wir die Energieeinheit so, dass es sich bei den E_j um **teilerfremde, ganze Zahlen** handelt. Das lässt sich immer erreichen und erleichtert ein wenig die folgenden Überlegungen. Es wird natürlich wiederum darauf ankommen, herauszufinden, mit welchen Wahrscheinlichkeiten das System bei der Temperatur T die jeweiligen Energiezustände besetzt, um damit den Statistischen Operator (2.5) festzulegen.

Wir denken uns zu diesem Zweck eine Gesamtheit von M Systemen, die alle dem eigentlich zu untersuchenden physikalisch völlig äquivalent sind und die sich in irgendeiner Weise über die *denkbaren* Energieniveaus $E_0, E_1, \dots, E_m, \dots$ verteilen. Diese Systeme seien zwar völlig gleichwertig, aber dennoch unterscheidbar, d. h. in irgendeiner Form numerierbar. Man könnte sich zum Beispiel eine bestimmte, feste räumliche Anordnung vorstellen. Zwischen den Systemen bestehe ein gewisser *thermischer Kontakt*, der aber von uns, wie nun schon des öfteren, als so *schwach* angenommen werden kann, dass Wechselwirkungen zwischen den Systemen vernachlässigbar bleiben. Wir können die Gesamtheit der Systeme dann als ein riesiges isoliertes *Übersystem* auffassen, dessen *Teilchen* gewissermaßen die Einzelsysteme darstellen, die sich mit den *Besetzungszahlen*

$$\{n_m\} = n_0, n_1, \dots, n_m, \dots \\ n_m = 0, 1, 2, 3, \dots$$

über die zur Verfügung stehenden Energieniveaus verteilen. Das *Übersystem* definiert eine feste Energie \widehat{E} und eine konstante *Teilchenzahl* M (Zahl der Systeme in der Gesamtheit), für die gelten muss:

$$\widehat{E} = \sum_m n_m E_m ; \quad M = \sum_m n_m . \quad (2.38)$$

Alle mit diesen Randbedingungen verträglichen Verteilungen $\{n_m\}$ sind „a priori“ gleichwahrscheinlich. *Thermisches Gleichgewicht* des Übersystems ist deshalb durch die *wahrscheinlichste* Verteilung $\{n_m\}$ definiert, d. h. durch die Folge von Besetzungszahlen, der die

2.3 Kanonische Gesamtheit

maximale Zahl an Realisierungsmöglichkeiten zukommt. Die Einzelsysteme sind sämtlich physikalisch äquivalent und numerierbar. Die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten für eine bestimmte Verteilung $\{n_m\}$ beträgt dann offenbar:

$$W(\{n_m\}) = \frac{M!}{n_0! n_1! \cdots n_M! \cdots}. \quad (2.39)$$

Die Gesamtzahl der dem *Übersystem* zur Verfügung stehenden Zustände, also dessen quantenmechanisches Phasenvolumen, ist durch

$$\Gamma_M(\widehat{E}) = \sum_{\{n_m\}}^{(2.38)} W(\{n_m\}) \quad (2.40)$$

gegeben. Summiert wird über alle mit den Randbedingungen (2.38) verträglichen Verteilungen $\{n_m\}$. Im thermischen Gleichgewicht herrscht überall im isolierten *Übersystem* dieselbe Temperatur T :

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial \widehat{E}} \ln \Gamma_M(\widehat{E}). \quad (2.41)$$

Alle Einzelsysteme besitzen also dieselbe Temperatur; gleiches Volumen und gleiche Teilchenzahl ohnehin. Das sind aber gerade die Randbedingungen einer **kanonischen Gesamtheit**.

Die Zahl $W(\{n_m\})$ in (2.40) ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit, die mit den Randbedingungen (2.38) verträgliche Folge $\{n_m\}$ tatsächlich vorzufinden. Deshalb gilt für den **Mittelwert** $\langle n_j \rangle$ einer bestimmten Besetzungszahl:

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum_{\{n_m\}}^{(2.38)} n_j W(\{n_m\})}{\sum_{\{n_m\}}^{(2.38)} W(\{n_m\})}. \quad (2.42)$$

Ein Hauptanliegen wird im Folgenden darin bestehen, diese Mittelwerte explizit zu berechnen. Wenn wir dann nämlich noch zeigen können, dass die *relative quadratische Schwankung*

$$(\overline{\Delta n_j})_r = \sqrt{\frac{\langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2}{\langle n_j \rangle^2}}$$

für $M \rightarrow \infty$ gegen Null strebt, so bedeutet dies, dass die Streuung der n_j um $\langle n_j \rangle$ verschwindet. Die mittlere Konfiguration $\{n_m\}$ ist in einem solchen Fall mit der *wahrscheinlichsten* identisch, also mit der, die das *thermische Gleichgewicht* definiert. Für *fast alle* Zustände des *Übersystems* hat dann die Besetzungszahl n_j den Wert $\langle n_j \rangle$. Das wird sich andererseits

auch so interpretieren lassen, dass

$$p_j = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\langle n_j \rangle}{M} \quad (2.43)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, dass sich das eigentlich interessierende Einzelsystem im *denkbaren* Energieniveaustand $|E_j\rangle$ befindet. Das wiederum ist genau die Größe, die wir zum Aufbau des Statistischen Operators $\hat{\rho}$ der betrachteten Gesamtheit benötigen.

Es empfiehlt sich, zunächst das Phasenvolumen $\Gamma_M(\widehat{E})$ zu berechnen. Dazu definieren wir die *Hilfsfunktion*

$$Q_M(z) = \sum_{E=0}^{\infty} z^E \Gamma_M(E) . \quad (2.44)$$

Da alle E_m ganze Zahlen sind, ist auch $E = \sum_j n_j E_j$ eine ganze Zahl. Wir setzen (2.39) und (2.40) in (2.44) ein:

$$Q_M(z) = \sum_{E=0}^{\infty} z^E \sum_{\{n_m\}}^{(2.38)} W(\{n_m\}) = \sum_{E=0}^{\infty} \sum_{\{n_m\}}^{(2.38)} \frac{M!}{n_0! n_1! \dots} z^{n_0 E_0 + n_1 E_1 + \dots} .$$

Da die E -Summe **alle** nicht-negativen ganzen Zahlen durchläuft und die Summe über $\{n_m\}$ **alle** mit den Randbedingungen (2.38) verträglichen Besetzungszahlenfolgen, kann man $Q_M(z)$ auch wie folgt ausdrücken:

$$Q_M(z) = \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_m=0}^{\infty} \dots \frac{M!}{n_0! n_1! \dots} (z^{E_0})^{n_0} (z^{E_1})^{n_1} \dots (z^{E_m})^{n_m} \dots \\ (\sum_j n_j = M) .$$

Bis auf die Randbedingung $\sum_j n_j = M$ laufen die Summationen über die Besetzungszahlen unabhängig voneinander. Mit dem Multinomialssatz folgt schließlich:

$$Q_M(z) = (z^{E_0} + z^{E_1} + \dots + z^{E_m} + \dots)^M = [q(z)]^M , \quad (2.45)$$

$$q(z) = \sum_j z^{E_j} . \quad (2.46)$$

Nach unserem Ansatz (2.44) ist $\Gamma_M(\widehat{E})$ der Koeffizient zu $z^{\widehat{E}}$ in der Entwicklung von Q_M nach Potenzen von z . In der *Laurent-Entwicklung* ((4.320), Bd. 3) der Funktion

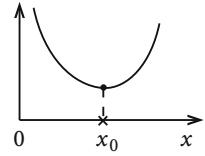
$$\frac{Q_M(z)}{z^{\widehat{E}+1}}$$

stellt $\Gamma_M(\widehat{E})$ demzufolge das *Residuum* dar. Nach dem *Residuensatz* ((4.321), Bd. 3) gilt somit,

$$\Gamma_M(\widehat{E}) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C dz \frac{[q(z)]^M}{z^{\widehat{E}+1}} , \quad (2.47)$$

2.3 Kanonische Gesamtheit

Abb. 2.3 Qualitativer Verlauf der Funktion $g(z)$ (2.48) auf der reellen Achse



wobei C ein in der komplexen Ebene geschlossener Weg (z. B. Kreis) um die Singularität $z = 0$ ist. Mit

$$g(z) = \ln q(z) - \frac{1}{M}(\widehat{E} + 1) \ln z \quad (2.48)$$

hat nun aber $\Gamma_M(\widehat{E})$ exakt die Struktur (2.35):

$$\Gamma_M(\widehat{E}) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \exp(Mg(z)) dz. \quad (2.49)$$

Wir schreiben wie im letzten Kapitel zur Abkürzung

$$J(z) \equiv \exp(Mg(z)) \quad (2.50)$$

und untersuchen zunächst die Funktion $g(z)$. Auf der positiv-reellen Achse ist $q(x)$ (2.46) eine monoton wachsende Funktion von x mit einem Konvergenzradius R ($0 < R \leq +\infty$). Es gilt also:

$$q(z = x \rightarrow R) = +\infty.$$

Bei *endlichem* Konvergenzradius R folgt daraus unmittelbar mit (2.48):

$$g(z = x \rightarrow R) = +\infty.$$

Dieses gilt aber auch für $R \rightarrow +\infty$, was man sofort erkennt, wenn man (2.48) wie folgt schreibt:

$$g(x) = \ln \sum_j x^{E_j} - \ln x^{\frac{1}{M}(\widehat{E}+1)}.$$

Wenn man von dem trivialen Spezialfall absieht, dass sich alle Systeme in demselben Energiezustand befinden, dann gibt es mindestens ein E_j mit $E_j > \frac{1}{M}\widehat{E}$. Damit divergiert $g(x)$ in jedem Fall für $x \rightarrow R \leq +\infty$.

Für $x \rightarrow 0$ können wir mit (2.46) und (2.48) wie folgt abschätzen:

$$q(x \rightarrow 0) \approx x^{E_0} \rightsquigarrow g(x \rightarrow 0) \approx \ln x^{E_0} - \frac{1}{M}(\widehat{E} + 1) \ln x \approx \left(E_0 - \frac{1}{M}\widehat{E}\right) \ln x.$$

Für $x \rightarrow 0$ gilt $\ln x \rightarrow -\infty$. Wenn wir ausschließen, dass sich alle Systeme im tiefsten Energiezustand E_0 befinden, sodass $n_0 < M$ gilt, dann ist $(E_0 - \frac{1}{M}\widehat{E}) < 0$ und somit

$$g(x \rightarrow 0) = +\infty.$$

Längs der reellen Achse zeigt also $g(z)$ das in Abb. 2.3 schematisch dargestellte Verhalten mit einem Minimum bei x_0 ($0 < x_0 < R$). Es gilt demnach:

$$\left. \frac{dg(z)}{dz} \right|_{z=x_0} = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial^2 g(z)}{\partial x^2} \right|_{z=x_0} > 0 .$$

$g(z)$ ist außer in $z = 0$ in der gesamten komplexen Ebene analytisch, insbesondere im Punkt $z = x_0$. Es gelten dort also die *Cauchy-Riemann'schen-Differentialgleichungen* (s. Abschn. 2.3.2). Das hat zur Folge:

$$\left. \frac{\partial^2 g(z)}{\partial y^2} \right|_{z=x_0} < 0 .$$

$g(z)$ hat also längs eines Weges auf der reellen Achse bei $z = x_0$ ein Minimum und längs eines Weges parallel zur imaginären Achse (y-Achse) durch $z = x_0$ dort ein Maximum. $z = x_0$ stellt also für $g(z)$ einen Sattelpunkt dar.

Wenn wir wieder davon ausgehen, dass nicht alle Systeme im gleichen Zustand sind, dann gibt es mindestens ein $E_j > \frac{1}{M}\widehat{E}$ und mindestens ein $E_i < \frac{1}{M}\widehat{E}$. Da x_0 zudem positiv ist (größer oder kleiner als 1), kann

$$q(x_0) = \sum_j x_0^{E_j} \geq x_0^{\frac{1}{M}\widehat{E}} \quad \rightsquigarrow \quad g(x_0) \geq 0$$

gefolgert werden.

Diese Eigenschaften übertragen sich auf den Integranden $J(z)$ (2.50). Wegen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} J(z) &= Mg'(z)J(z) \\ \frac{d^2}{dz^2} J(z) &= Mg''(z)J(z) + M^2 (g'(z))^2 J(z) \end{aligned}$$

gilt:

$$\begin{aligned} J(x_0) &\geq 0 \quad \left. \frac{d}{dz} J(z) \right|_{z=x_0} = 0 \\ \left. \frac{\partial^2 J(z)}{\partial x^2} \right|_{z=x_0} &= M \left. \frac{\partial^2}{\partial x^2} g(z) \right|_{z=x_0} J(x_0) \xrightarrow{M \rightarrow +\infty} +\infty \\ \left. \frac{\partial^2 J(z)}{\partial y^2} \right|_{z=x_0} &= M \left. \frac{\partial^2}{\partial y^2} g(z) \right|_{z=x_0} J(x_0) \xrightarrow{M \rightarrow +\infty} -\infty \end{aligned} \tag{2.51}$$

Im Sattelpunkt treffen für $J(z)$ also ein extrem scharfes Minimum und ein sehr steiles Maximum aufeinander (s. Abb. 2.2). Die Voraussetzungen für die Sattelpunktmethode aus

2.3 Kanonische Gesamtheit

Abschn. 2.3.2 sind somit offenbar erfüllt. Der Sattelpunkt selbst bestimmt sich aus der Extremalbedingung für $g(z)$:

$$g'(z)|_{z=x_0} = \frac{q'(x_0)}{q(x_0)} - \frac{1}{M} (\widehat{E} + 1) \frac{1}{z_0} \stackrel{!}{=} 0.$$

Wir können die 1 in der Klammer getrost gegen die *makroskopische* ganze Zahl \widehat{E} vernachlässigen und haben dann als implizite Bestimmungsgleichung für x_0 :

$$\widehat{E} = M \frac{\sum_j E_j x_0^{E_j}}{\sum_j x_0^{E_j}}. \quad (2.52)$$

Um die Sattelpunktmethode letztlich durchführen zu können, müssen wir nun noch den (geschlossenen)Weg C in (2.49) festlegen. Dieser muss in dem Gebiet verlaufen, in dem der Integrand $J(z)$ analytisch ist. Ferner sollte er durch den Sattelpunkt $z = x_0$ laufen, ansonsten aber keinen weiteren Punkt enthalten, der einen ähnlich kräftigen Beitrag zum Integral liefert wie der Sattelpunkt. Wir fassen den Weg C deshalb als einen Kreis um $z = 0$ mit dem Radius x_0 auf:

$$C = \left\{ z = x_0 e^{i\varphi}; 0 \leq \varphi < 2\pi \right\}.$$

C passiert den **Sattelpunkt** $z = x_0$ also parallel zur imaginären Achse. Längs C liegt dann bei x_0 ein scharfes Maximum (!) des Integranden in (2.49) vor. Gibt es weitere Maxima des Integranden auf C ? Dort gilt:

$$\left| e^{Mg(z)} \right| \stackrel{(C)}{=} \frac{1}{x_0^{\widehat{E}}} \left| \sum_j (x_0 e^{i\varphi})^{E_j} \right|^M.$$

Dieser Ausdruck ist genau dann maximal, wenn alle Summanden rechts positiv-reell sind!
Das bedeutet:

$$\varphi \cdot E_j \stackrel{!}{=} 2\pi\alpha_j \quad \alpha_j \in \mathbb{Z}.$$

Eine Möglichkeit ist $\varphi = 0 \Leftrightarrow \alpha_j \equiv 0$. Das entspricht in der Tat dem diskutierten Sattelpunkt $z = x_0$. Für andere Punkte des Kreises gilt $\varphi \neq 0$, sodass obige Bedingung durch

$$E_j = \frac{2\pi}{\varphi} \alpha_j$$

erfüllt werden muss. Da die E_j nach Voraussetzung teilerfremd sind, erfordert diese Bedingung dann $\varphi = 2\pi$, was ist aber gleichbedeutend mit $\varphi = 0$ ist. Für den Integranden in (2.49) gibt es also auf C nur ein Maximum bei $\varphi = 0$, d. h. $z = x_0$. Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der *Sattelpunktmethode* sind also sämtlich erfüllt. Formel (2.37) lässt

sich deshalb direkt zur Lösung von (2.49) benutzen:

$$\Gamma_M(\widehat{E}) \approx \frac{1}{2\pi i} \sqrt{\frac{2\pi}{-Mg''(x_0)}} e^{Mg(x_0)} = \sqrt{\frac{1}{2\pi Mg''(x_0)}} e^{Mg(x_0)}. \quad (2.53)$$

Man berechnet mit (2.48):

$$\begin{aligned} g''(z) \Big|_{z=x_0} &= \frac{q''(x_0)}{q(x_0)} - \left(\frac{q'(x_0)}{q(x_0)} \right)^2 + \frac{\widehat{E}}{Mx_0^2} \\ &= \frac{\sum_j E_j (E_j - 1) x_0^{E_j - 2}}{\sum_j x_0^{E_j}} - \frac{\widehat{E}/M (\widehat{E}/M - 1)}{x_0^2} \\ &\stackrel{(2.50)}{=} x_0^{-2} \frac{\sum_j \left[E_j^2 - (\widehat{E}/M)^2 \right] x_0^{E_j}}{\sum_j x_0^{E_j}}. \end{aligned}$$

$g''(x_0)$ wird sich bis auf den Faktor x_0^{-2} als die mittlere quadratische Schwankung der Energie eines Einzelsystems in der Gesamtheit herausstellen. In

$$\ln \Gamma_M(\widehat{E}) = -\frac{1}{2} \ln 2\pi Mg''(x_0) + Mg(x_0)$$

ist deshalb für $M \rightarrow \infty$ der erste gegen den zweiten Summanden vernachlässigbar:

$$\ln \Gamma_M(\widehat{E}) \approx Mg(x_0). \quad (2.54)$$

Einsetzen in (2.41) gestattet die Bestimmung von x_0 :

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial \widehat{E}} Mg(x_0) \stackrel{(2.48)}{\approx} -k_B \ln x_0.$$

Dies bedeutet:

$$x_0 = e^{-\beta}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (2.55)$$

Wir können nun die eingangs gestellte Aufgabe angehen und die mittlere Besetzungsanzahl $\langle n_j \rangle$ berechnen. Dazu bedienen wir uns eines *Rechentricks*. Wir fügen in die Wahrscheinlichkeiten $W(\{n_m\})$ „künstlich“ Faktoren $\{\alpha_m\}$ ein, die wir am Schluss der Rechnung gleich 1 setzen. Wir schreiben also anstelle von (2.39):

$$W_\alpha(\{n_m\}) = \frac{M!}{n_0! n_1! \dots} \alpha_0^{n_0} \alpha_1^{n_1} \dots$$

2.3 Kanonische Gesamtheit

Das überträgt sich durch (2.40) auf das Phasenvolumen,

$$\Gamma_M(\widehat{E}) \longrightarrow \Gamma_M^\alpha(\widehat{E}),$$

und über (2.45) auf

$$q(z) \longrightarrow q_\alpha(z) = \sum_j \alpha_j z^{E_j}.$$

Für (2.42) können wir dann schreiben:

$$\begin{aligned} \langle n_j \rangle &= \left(\alpha_j \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \ln \Gamma_M^\alpha(\widehat{E}) \right)_{\{\alpha_i\}=1} \stackrel{(2.52)}{=} \left(M \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \ln q_\alpha(x_0) \right)_{\{\alpha_i\}=1} \\ &= \left(M \frac{x_0^{E_j}}{q_\alpha(x_0)} \right)_{\{\alpha_i\}=1}. \end{aligned}$$

Mit (2.55) ergibt sich somit für die mittlere Besetzungszahl:

$$\langle n_j \rangle = M \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}. \quad (2.56)$$

Wir überprüfen noch die mittlere quadratische Schwankung der Besetzungszahl:

$$\begin{aligned} \langle n_j^2 \rangle &= \frac{\sum_{\{n_m\}} n_j^2 W(\{n_m\})}{\sum_{\{n_m\}} W(\{n_m\})} = \left[\frac{1}{\Gamma_M^\alpha} \alpha_j \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(\alpha_j \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \Gamma_M^\alpha \right) \right]_{\{\alpha_i\}=1} \\ &= \left[\alpha_j \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(\frac{1}{\Gamma_M^\alpha} \alpha_j \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \Gamma_M^\alpha \right) \right]_{\{\alpha_i\}=1} + \left[\alpha_j^2 \left(\frac{1}{\Gamma_M^\alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \Gamma_M^\alpha \right)^2 \right]_{\{\alpha_i\}=1}. \end{aligned}$$

Daraus folgt mit mehrfacher Verwendung der Formel vor Gl. (2.56):

$$\begin{aligned} \langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2 &= \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(\alpha_j \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \ln \Gamma_M^\alpha \right) \right]_{\{\alpha_i\}=1} \\ &= \langle n_j \rangle + \left[\alpha_j \frac{\partial^2}{\partial \alpha_j^2} \ln \Gamma_M^\alpha \right]_{\{\alpha_i\}=1} \\ &= \langle n_j \rangle + \left[\alpha_j \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(M \frac{x_0^{E_j}}{q_\alpha(x_0)} \right) \right]_{\{\alpha_i\}=1} \\ &= \langle n_j \rangle + M \left[-\frac{x_0^{E_j}}{q_\alpha^2(x_0)} x_0^{E_j} \right]_{\{\alpha_i\}=1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \langle n_j \rangle - M \frac{\langle n_j \rangle^2}{M^2} \\
 &\sim \frac{\langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2}{\langle n_j \rangle^2} = \frac{1}{\langle n_j \rangle} - \frac{1}{M} \stackrel{(2.54)}{=} \mathcal{O}\left(\frac{1}{M}\right).
 \end{aligned}$$

Die *relative mittlere quadratische Schwankung* lässt sich also abschätzen zu

$$\overline{(\Delta n_j)_r} \approx \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{M}}\right) \xrightarrow{M \rightarrow \infty} 0.$$

In der Grenze $M \rightarrow \infty$ gehören demnach zu *fast allen* Zuständen des Übersystems Besetzungszahlen n_j , die mit den Mittelwerten $\langle n_j \rangle$ übereinstimmen. Die Folge der $\langle n_j \rangle$ bestimmt das *thermische Gleichgewicht*. Die Wahrscheinlichkeit p_j , das *reale* Einzelsystem im Energiezustand $|E_j\rangle$ anzutreffen, ist nach (2.43) und (2.56) durch

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (2.57)$$

gegeben. Das ist aber exakt dasselbe Ergebnis, das wir in Abschn. 2.2.1 bereits auf anderem Weg für die kanonische Gesamtheit abgeleitet haben. Damit ist der Statistische Operator $\hat{\rho}$ in der Form (2.26) bestätigt, und alle weiteren Formeln reproduzieren sich. So gilt zum Beispiel für die **innere Energie**

$$U = \sum_j E_j p_j = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (2.58)$$

wenn wir die **Zustandssumme** Z wie in (2.28) definieren. Die **Entropie** berechnet sich mit (2.48), (2.50) und (2.54) zu:

$$S = \frac{1}{M} k_B \ln \Gamma_M(\widehat{E}) = k_B g(x_0) \approx k_B \ln \sum_j e^{-\beta E_j} + k_B \beta U. \quad (2.59)$$

Dies hat für die **freie Energie**

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z$$

das wohlbekannte Ergebnis (2.32) der kanonischen Gesamtheit zur Folge.

2.3.4 Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren

Die Darwin-Fowler-Methode des letzten Abschnitts schließt aus dem Verschwinden der mittleren quadratischen Schwankung in der Grenze $M \rightarrow \infty$, dass die Folge $\{\langle n_m \rangle\}$ der

2.3 Kanonische Gesamtheit

Mittelwerte der *Besetzungszahlen* n_m die *wahrscheinlichste* Verteilung der M Einzelsysteme auf die Energieniveaus $E_0, E_1, \dots, E_m, \dots$ darstellt und damit *thermisches Gleichgewicht* repräsentiert. Dies bedeutet für das isolierte, aus den M Einzelsystemen zusammengesetzte *Übersystem*, dass die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten $W(\{n_m\})$, definiert in (2.39), bei $\{\langle n_m \rangle\}$ ein scharfes Maximum besitzen muss. Von allen Zuständen des *Übersystems*, die mit den Randbedingungen (2.38) verträglich sind, entspricht die überwältigende Mehrheit der Verteilung $\{\langle n_m \rangle\}$. Damit ist die *kanonische Gesamtheit* eindeutig definiert, und wir können mit ihr die bekannten Schlussfolgerungen bezüglich der thermodynamischen Eigenschaften des uns eigentlich interessierenden Einzelsystems ziehen.

Nach diesen Überlegungen hätten wir zur Herleitung der *kanonischen Zustandssumme* aber auch von Anfang an von unseren, an verschiedenen Stellen in Kap. 1 (z. B. Abschn. 1.1.2, Abschn. 1.3.1) erworbenen Vorkenntnissen über makroskopische (*asymptotisch große*, $M \rightarrow \infty$) Systeme Gebrauch machen können. Diesen zufolge besitzt die Verteilungsfunktion (2.39) ein so ausgeprägtes Maximum, dass man sich zum Beispiel zur Berechnung der Gleichgewichtstemperatur T des *Übersystems* gemäß (2.41) beim Phasenvolumen $\Gamma_M(\bar{E})$ eigentlich auf diesen einen maximalen Term hätte beschränken können:

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \ln \Gamma_M(\bar{E}) \approx k_B \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \ln W_{\max}. \quad (2.60)$$

Wir wollen in diesem Kapitel zeigen, dass die Verteilung $\{n_m^{(0)}\}$, die $W(\{n_m\})$ maximal macht und damit die Gleichgewichtseigenschaften des *Übersystems* bestimmt, in der Tat mit der Folge $\{\langle n_m \rangle\}$ der mittleren Besetzungszahlen identisch ist. Die Bestimmung von W_{\max} führt auf dieselbe *kanonische Zustandssumme* Z wie die, die mit den in Abschn. 2.2.1 und Abschn. 2.2.3 präsentierten Verfahren bestimmt wurde.

Wir benutzen zur Bestimmung von W_{\max} die **Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren** (Abschn. 1.2.5, 1.2.6, Bd. 2). Da bei der Suche nach dem Maximum des Ausdrucks (2.39) natürlich die Randbedingungen (2.38) eingehalten werden müssen, reicht es nicht aus, schlicht die erste Variation von $W(\{n_m\})$ nach den n_m gleich Null zu setzen. Wegen der Randbedingungen sind die n_m nicht unabhängig voneinander frei variierbar. Das ist erst dann wieder gewährleistet, wenn wir die beiden *Zwangsbedingungen* (2.38) mithilfe von zwei *Lagrange'schen Multiplikatoren* λ_1, λ_2 an die zu variierende Größe *ankoppeln* ((1.97), Bd. 2):

$$\delta \left(\ln W(\{n_m^{(0)}\}) - \lambda_1 \sum_m n_m^{(0)} E_m - \lambda_2 \sum_m n_m^{(0)} \right) = 0. \quad (2.61)$$

Es erweist sich als vorteilhaft, nicht W , sondern $\ln W$ zu variieren, da wir dann von der nützlichen *Stirling-Formel* (1.8) Gebrauch machen können. Natürlich wird $\ln W$ an derselben Stelle maximal wie W . Wir nehmen an, dass die Systemzahl M so groß ist, dass selbst die Besetzungszahlen n_m die Anwendungen der *Stirling-Formel* gestatten und als praktisch kontinuierliche Variable angesehen werden können.

Die Variation ist schnell ausgeführt. Mit

$$\ln W(\{n_m\}) \stackrel{(2.39)}{\approx} M(\ln M - 1) - \sum_m n_m (\ln n_m - 1)$$

wird aus (2.61):

$$\sum_m (\ln n_m^{(0)} + \lambda_1 E_m + \lambda_2) \delta n_m^{(0)} = 0 .$$

Sämtliche $n_m^{(0)}$ sind nach *Ankoppeln* der Randbedingungen *frei* variierbar. Wir können deshalb zum Beispiel ein bestimmtes $\delta n_m^{(0)}$ herauspicken und ungleich Null setzen, während alle anderen $\delta n_m^{(0)}$ zu Null gewählt werden. Dies bedeutet nichts anderes, als dass jeder Summand in der Summe bereits Null sein muss. Dies wiederum führt unmittelbar auf das Zwischenresultat:

$$n_m^{(0)} = \exp(-\lambda_1 E_m - \lambda_2) . \quad (2.62)$$

Für die Multiplikatoren λ_1 und λ_2 liefern die Randbedingungen (2.38) zwei implizite Bestimmungsgleichungen:

$$M = e^{-\lambda_2} \sum_m e^{-\lambda_1 E_m} , \quad (2.63)$$

$$\widehat{E} = e^{-\lambda_2} \sum_m E_m e^{-\lambda_1 E_m} . \quad (2.64)$$

Damit sind λ_1 und λ_2 durch die vorgegebenen Größen M und \widehat{E} festgelegt. Wir können jedoch auch die Beziehung (2.60) ausnutzen und damit die Temperatur T der *kanonischen Gesamtheit* ins Spiel bringen:

$$\begin{aligned} \ln W_{\max} &\approx M \ln M - \sum_m n_m^{(0)} \ln n_m^{(0)} \\ &= M \ln M + \sum_m n_m^{(0)} (\lambda_1 E_m + \lambda_2) = M \ln M + \lambda_1 \widehat{E} + \lambda_2 M . \end{aligned}$$

Mit (2.60) und (2.63) folgt dann:

$$\lambda_1 = \frac{1}{k_B T} = \beta ; \quad e^{-\lambda_2} = \frac{M}{\sum_m e^{-\beta E_m}} .$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (2.62) ein, so erkennen wir, dass die Besetzungsgrößen $n_m^{(0)}$, die $W(\{n_m\})$ maximal machen, in der Tat mit den Mittelwerten $\langle n_m \rangle$ übereinstimmen, die wir mit der Darwin-Fowler-Methode (2.56) im letzten Kapitel abgeleitet haben:

$$n_m^{(0)} = M \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} \equiv \langle n_m \rangle . \quad (2.65)$$

2.3 Kanonische Gesamtheit

Dies bedeutet insbesondere, dass

$$p_m = \frac{n_m^{(0)}}{M} = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} \quad (2.66)$$

als die Wahrscheinlichkeit angesehen werden kann, dass sich das Einzelsystem im thermischen Gleichgewicht im Zustand $|E_m\rangle$ befindet. Das ist das jetzt zum dritten Mal abgeleitete, die kanonische Gesamtheit definierende Resultat.

2.3.5 Aufgaben

Aufgabe 2.3.1

Es sei \hat{H} der Hamilton-Operator eines physikalischen Systems aus N Teilchen im Volumen V . Beweisen Sie die Schwankungsformel (2.31),

$$\sqrt{\frac{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}{\langle \hat{H} \rangle^2}} = \frac{\sqrt{C_V k_B T^2}}{U},$$

durch direkte Berechnung der Erwartungswerte $\langle \hat{H}^2 \rangle$ und $\langle \hat{H} \rangle$.

Aufgabe 2.3.2

Betrachten Sie den Statistischen Operator $\hat{\rho}$ des linearen harmonischen Oszillators (Frequenz ω , Masse m) in der kanonischen Gesamtheit.

1. Verifizieren Sie, dass das Diagonalelement von $\hat{\rho}$ in der Ortsdarstellung,

$$\rho(q) \equiv \langle q | \hat{\rho} | q \rangle$$

die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dq} \rho(q) = \left(-\frac{2m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right) q \rho(q)$$

erfüllt.

2. Welche Bedeutung hat $\rho(q)$? Warum sollte

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq \rho(q) = 1$$

gelten? Lösen Sie damit die Differentialgleichung aus Teil 1)!

Aufgabe 2.3.3

Geben Sie die kanonische Zustandssumme Z_2 des zweidimensionalen harmonischen Oszillators an:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2} m\omega^2 (x^2 + y^2)$$

Der Oszillator sollte auch als Gesamtsystem zweier entkoppelter eindimensionaler Oszillatoren verstanden werden können. Zeigen Sie, dass in der Tat

$$Z_2 = (Z_1)^2$$

gilt.

Aufgabe 2.3.4

Ein ideales Gas aus N unterscheidbaren Teilchen gleicher Masse m befindet sich in einem Volumen (Quader) $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$. Die Energie eines Einzelteilchens ist

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

wobei die Komponenten der Wellenzahl \mathbf{k} durch „periodische Randbedingungen“ diskrete Werte annehmen:

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i; \quad i = x, y, z. \quad n_x, n_y, n_z \text{ durchlaufen alle ganzen Zahlen.}$$

1. Formulieren Sie die kanonische Zustandssumme $Z_N(T, V)$ des idealen Gases.
2. Im makroskopischen System lassen sich diskrete Summen durch Integrale ersetzen:

$$\sum_{n_i} \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dn_i .$$

Berechnen Sie damit $Z_N(T, V)$!

3. Zeigen Sie, dass für die innere Energie das klassische Ergebnis

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

gilt.

2.3 Kanonische Gesamtheit

Aufgabe 2.3.5

Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme eines Systems aus N unabhängigen, linearen, harmonischen Oszillatoren gleicher Frequenz ω .

Aufgabe 2.3.6

Für ein physikalisches System (Gas!) sei die kanonische Zustandssumme

$$Z_N(T, V) = \left(\gamma \cdot \frac{V}{N} T^3 \right)^N$$

gefunden worden ($\gamma = \text{const}$).

1. Berechnen Sie die innere Energie $U(T, V, N)$ und die Entropie $S(T, V, N)$.
2. Überlegen Sie, warum die Formel für die Entropie nur für Temperaturen $T > T^*$ ($T^* > 0$) richtig sein kann. Berechnen Sie T^* !
3. Machen Sie einen Ansatz für die thermische Zustandsgleichung in Analogie zum idealen Gas

$$pV = x \cdot U .$$

Geben Sie x an!

4. Berechnen Sie das chemische Potential μ als Funktion der Temperatur T !

Aufgabe 2.3.7

Graphit hat eine stark anisotrope Struktur. Betrachten Sie zur Berechnung der Wärmekapazität das folgende vereinfachte Modell: Jedes der N C-Atome oszilliert harmonisch in den drei Raumrichtungen x, y, z mit den Eigenfrequenzen $\omega_x, \omega_y, \omega_z$. Berechnen Sie

1. die Zustandssumme Z ,
2. die innere Energie U ,
3. die Wärmekapazität C_V . Vereinfachen Sie den Ausdruck für C_V für den Fall

$$\hbar\omega_x = \hbar\omega_y \gg k_B T; \quad \hbar\omega_z \ll k_B T.$$

Aufgabe 2.3.8

Betrachten Sie eine lineare Kette aus N magnetischen Momenten. Jedes sei bedingt durch einen $S = 1/2$ -Spin und besitzt damit nur zwei Einstellmöglichkeiten (parallel oder antiparallel zur z -Richtung):

$$S_i^z |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_n\rangle = \sigma_i |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_n\rangle; \quad \sigma_i = \pm \frac{1}{2}.$$

Eine spontane Ordnung der Momente (Ferromagnet!) ist nur bei einer Wechselwirkung zwischen den Spins (Momenten) möglich (Ising-Modell):

$$\widehat{H} = - \sum_{i=1}^{N-1} J_i S_i^z S_{i+1}^z \quad (J_i: \text{Wechselwirkungskonstante}).$$

1. Wie viele verschiedene Spinzustände $|\sigma_1 \cdots \sigma_n\rangle$ gibt es? Formulieren Sie die kanonische Zustandssumme Z_N mithilfe der Spinwerte σ_i !
2. Erweitern Sie die Kette um ein Glied ($N \rightarrow N+1$). Leiten Sie die Rekursionsformel

$$Z_{N+1}(T) = 2Z_N(T) \cosh\left(\frac{1}{4}\beta J_N\right)$$

ab.

3. Begründen Sie, warum für den Einzelspin

$$Z_1(T) \equiv 2$$

gilt. Berechnen Sie damit $Z_N(T)$!

4. Berechnen Sie die „Korrelationsfunktion“

$$\langle S_i^z S_{i+1}^z \rangle$$

Aufgabe 2.3.9

Man betrachte die kanonische Gesamtheit eines Systems aus N wechselwirkungsfreien, räumlich fixierten, d. h. unterscheidbaren Spins $S = 1/2$, die sich in einem homogenen äußeren Magnetfeld $\mathbf{B} = Be_z$ befinden. Der Hamilton-Operator ist dann durch

$$\widehat{H} = - \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i \cdot \mathbf{B} = -2\mu_B B \sum_{i=1}^n \widehat{S}_i^z$$

(μ_B : Bohr'sches Magneton) gegeben. Die Eigenzustände,

$$\widehat{H} |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_N\rangle = -2\mu_B B \sum_{i=1}^n \widehat{S}_i^z |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_N\rangle,$$

2.3 Kanonische Gesamtheit

erfüllen:

$$\widehat{S}_i^z |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_N\rangle = \sigma_i |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_N\rangle; \quad \sigma_i \in \left\{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\}.$$

Man bestimme damit

1. die möglichen Energieeigenwerte und ihre Entartungsgrade,
2. die Zustandssumme,
3. die freie und die innere Energie,
4. die Entropie,
5. die Wärmekapazität C_B ,
6. das mittlere magnetische Gesamtmoment:

$$M = \left(2\mu_B \sum_{i=1}^N \widehat{S}_i^z \right).$$

7. Diskutieren Sie das Ergebnis für hohe und tiefe Temperaturen, d. h. $\beta\mu_B B \ll 1$ und $\beta\mu_B B \gg 1$, und vergleichen Sie es mit dem *klassischen* Resultat aus Aufgabe 1.4.6.
8. Erfüllt das System den Dritten Hauptsatz?

Aufgabe 2.3.10

Man betrachte wie in der vorherigen Aufgabe ein System von wechselwirkungsfreien, räumlich fixierten, magnetischen Momenten μ_i in einem homogenen Magnetfeld $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$. Die Momente $\hat{\mu}_i$ mögen nun jedoch durch einen beliebigen Drehimpuls $\widehat{\mathbf{J}}_i$ bedingt sein. Die Drehimpulsquantenzahlen $J_i \equiv J$ seien für alle Momente gleich. Das System lässt sich dann näherungsweise durch den folgenden Hamilton-Operator beschreiben (*Langevin-Paramagnetismus*):

$$\widehat{H} = - \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i \cdot \mathbf{B} = -g_J \mu_B \sum_{i=1}^N \widehat{\mathbf{J}}_i \cdot \mathbf{B}$$

$(g_J:$ Landé-Faktor).

1. Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme.
2. Zeigen Sie, dass nun für den Mittelwert des magnetischen Gesamtmoments

$$M = M_0 B_J (\beta g_J \mu_B B)$$

gilt, wobei

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

die so genannte *Brillouin-Funktion* darstellt und

$$M_0 = N g_J J \mu_B$$

das Sättigungsmoment.

3. Diskutieren Sie M für $J = 1/2$, $J \rightarrow \infty$, $\beta\mu_B B \gg 1$, $\beta\mu_B B \ll 1$.

Aufgabe 2.3.11

Nach Transformation auf so genannte *Normalkoordinaten* ((2.152), Bd. 7) kann man die Hamilton-Funktion eines Festkörpers aus N Atomen näherungsweise durch

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_j^2 q_j^2 \right)$$

ausdrücken, also durch ein System aus $3N$ ungekoppelten, linearen, harmonischen Oszillatoren.

1. Berechnen Sie mit dem klassischen *Gleichverteilungssatz* die innere Energie und die Wärmekapazität des Festkörpers.
2. Mit dem $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ entsprechenden Hamilton-Operator (\hat{q}_j, \hat{p}_j : Observable) leite man quantenmechanisch die kanonische Zustandssumme ab und daraus erneut die Wärmekapazität. Benutzen Sie dazu die so genannte *Einstein-Annahme* $\omega_j \equiv \omega_E \forall j$.
3. Diskutieren Sie das Ergebnis 2 für $T \gg \Theta_E$ und $T \ll \Theta_E$, wobei $\Theta_E = \hbar \omega_E / k_B$ die so genannte *Einstein-Temperatur* ist. Vergleichen Sie mit dem klassischen Resultat aus 1 und überprüfen Sie den Dritten Hauptsatz. Was lässt sich über die Gültigkeit des klassischen Gleichverteilungssatzes aussagen?

Aufgabe 2.3.12

Betrachten Sie wie in Aufgabe 2.3.11 die *Normalschwingungen* eines Festkörpers. Berechnen Sie wiederum die Wärmekapazität, nun aber nicht im *Einstein-Modell* ($\omega_j = \omega_E \forall j$), sondern im *Debye-Modell*, das die Frequenzen der ungekoppelten Oszillatoren mit der Zustandsdichte

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 & \text{für } \omega \leq \omega_D, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

verteilt. $D(\omega) d\omega$ ist also die Zahl der Oszillatorketten zwischen ω und $\omega + d\omega$. Die *Debye-Frequenz* ω_D ist durch die Bedingung

$$\int_0^\infty D(\omega) d\omega = 3N \quad (\text{Gesamtzahl der Eigenschwingungen des Kristalls})$$

2.3 Kanonische Gesamtheit

festgelegt, wobei N die Zahl der Gitterplätze ist.

Diskutieren Sie die Wärmekapazität bei hohen und tiefen Temperaturen, überprüfen Sie die Gültigkeit des Dritten Hauptsatzes und das klassische *Dulong-Petit'sche Gesetz* ($C^{\text{klass}} = 3Nk_B$).

Nützliche Formel:

$$\int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4}{15} \pi^4.$$

Aufgabe 2.3.13

Molekularer Wasserstoff (H_2) kommt als *Orthowasserstoff* mit parallelen Kernspins der H-Atome und als *Parawasserstoff* mit antiparallelen Kernspins vor. Beide Arten können unter bestimmten Bedingungen miteinander im Gleichgewicht stehen.

In einem allereinfachsten Modell für H_2 ist nur die Rotationsenergie zu berücksichtigen:

$$\hat{H} = \frac{1}{2J} \hat{L}^2 \quad (\text{Hantelmodell}),$$

J = Trägheitsmoment,

$$\hat{L}: \text{Drehimpulsoperator}; \quad \hat{L}^2 |l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l\rangle,$$

ortho- H_2 : l ungerade,

para- H_2 : l gerade.

1. Berechnen Sie Zustandssummen, innere Energien und Wärmekapazitäten für die einzelnen Komponenten.
2. Diskutieren Sie die Ergebnisse für hohe und tiefe Temperaturen.
3. Berechnen Sie die Zustandssumme, innere Energie und Wärmekapazität des im thermischen Gleichgewicht befindlichen Gemischs. Wie hängt das Gleichgewichtsverhältnis

$$\alpha(T) = \frac{Z_{\text{ortho}}(T)}{Z_{\text{para}}(T)}$$

von der Temperatur ab? Diskutieren Sie auch hier die Grenzfälle hoher und tiefer Temperaturen. Ist der Dritte Hauptsatz erfüllt?

Aufgabe 2.3.14

Ein System aus N Teilchen befindet sich bei der Temperatur T im Volumen V . $Z_N(T, V)$ sei die kanonische Zustandssumme. Beweisen Sie die folgende Relation:

$$N \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} \right)_{T,V} + V \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N} = \ln Z_N .$$

Aufgabe 2.3.15

Leiten Sie mithilfe der Sattelpunktsmethode aus der *Gamma-Funktion*

$$\Gamma(N+1) = \int_0^\infty e^{-x} x^N dx = N!$$

die nützliche *Stirling-Formel*

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}$$

ab.

Aufgabe 2.3.16

\widehat{H} sei der Hamilton-Operator eines physikalischen Systems mit diskretem Eigenwertspektrum:

$$\begin{aligned} \widehat{H} |E_n\rangle &= E_n |E_n\rangle , \\ \langle E_n | E_m \rangle &= \delta_{nm} . \end{aligned}$$

1. Führen Sie *Mittelwerte*

$$\langle E \rangle = \sum_n d_n E_n ; \quad \langle F(E) \rangle = \sum_n d_n F(E_n)$$

ein, wobei die Koeffizienten d_n

$$d_n \geq 0; \quad \sum_n d_n = 1$$

erfüllen, sonst aber völlig beliebig sind. Zeigen Sie, dass dann für jede *konvexe* Funktion $F(E)$ ($(F''(E) \geq 0)$ gilt:

$$\langle F(E) \rangle \geq F(\langle E \rangle) .$$

2. $\{|\varphi_n\rangle\}$ sei nun eine beliebige orthonormierte, nicht notwendig vollständige Folge von quantenmechanischen Zuständen. Zeigen Sie mithilfe von 1., dass für die *freie Energie F* des Systems die Ungleichung

$$F \leq -k_B T \ln \left[\sum_n \exp(-\beta \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_n \rangle) \right]$$

gilt, die ein *Variationsverfahren* zur Bestimmung von F ermöglicht. Wann gilt das Gleichheitszeichen?

Aufgabe 2.3.17

Bei der Lösung des quantenmechanischen Eigenwertproblems eines Teilchens im homogenen Kraftfeld (elektrisches Feld, Schwerefeld nahe der Erdoberfläche) begiegt man der Airy-Funktion

$$\text{Ai}(\eta) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty ds \cos \left(\frac{s^3}{3} + s\eta \right).$$

Für große η gilt die asymptotische Formel

$$\text{Ai}(\eta) \approx \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \eta^{-1/4} \exp \left(-\frac{2}{3} \eta^{3/2} \right).$$

1. Man leite diese asymptotische Formel mittels der Sattelpunktmethode her!
2. Warum ist die Sattelpunktmethode nur bezüglich des Sattelpunktes in der oberen komplexen Halbebene anwendbar?

Aufgabe 2.3.18

Die Funktion

$$g(z) = u(x, y) + i v(x, y)$$

sei in einer Umgebung von $z = x + iy$ analytisch.

1. Zeigen Sie, dass für $u(x, y)$ und $v(x, y)$ die Cauchy-Riemannschen-Differentialgleichungen gelten müssen.
2. $g(z)$ habe in $z = z_0 = x_0 + iy_0$ einen Extremwert. Zeigen Sie, dass dann

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{z_0} = \frac{\partial u}{\partial y} \Big|_{z_0} = \frac{\partial v}{\partial x} \Big|_{z_0} = \frac{\partial v}{\partial y} \Big|_{z_0} = 0$$

gelten muss!

Aufgabe 2.3.19

Zur Ableitung der „*Sattelpunktsformel*“ (2.37) musste angenommen werden, dass zumindest in der unmittelbaren Umgebung des Sattelpunkts z_0 auf dem Integrationsweg C

$$t = \sqrt{-g''(z_0)} (z - z_0)$$

reell ist. Die Bezeichnungen sind hier dieselben wie im Text.

1. Zeigen Sie, dass diese Annahme immer erfüllt werden kann!

2. Was gilt für die Spezialfälle

(a)

$$z_0 = x_0 \in \mathbb{R} ; \quad g''(z_0) > 0$$

(b)

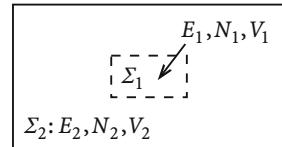
$$z_0 = i\eta , \quad \eta \in \mathbb{R} ; \quad g''(z_0) < 0 ?$$

2.4 Großkanonische Gesamtheit

Bei der quantenmechanischen Formulierung der *kanonischen Gesamtheit* in Abschn. 2.2.1 hatten wir erkannt, dass alle wichtigen Größen und Beziehungen zwischen diesen mithilfe des *Korrespondenzprinzips* (Abschn. 2.1.2) direkt aus der Klassischen Statistischen Physik übertragen werden können. Wir konnten bei der Argumentation in Abschn. 2.2 sehr häufig auf die Überlegungen in Abschn. 1.4 verweisen und haben uns zum Beispiel den Beweis der quantenmechanischen Äquivalenz von *mikrokanonischer* und *kanonischer Gesamtheit* sparen können, weil dieser wortwörtlich dem klassischen Vorgehen folgt. Die Situation ist für die *großkanonische Gesamtheit* ganz analog. Auch bei deren Ableitung aus der *mikrokanonischen Gesamtheit* in Abschn. 1.5.1 wurden kaum spezifisch klassische Argumente verwendet, sodass die quantenmechanische Begründung der großkanonischen Gesamtheit mit der klassischen fast deckungsgleich ist. Wir können uns deshalb bei der Besprechung der Zustandssumme auf das Allernotwendigste beschränken, d. h. auf die Details, die quantenmechanischer Natur sind und deshalb in der klassischen Darstellung nicht auftauchen.

2.4 Großkanonische Gesamtheit

Abb. 2.4 Kleines System Σ_1 mit teilchendurchlässigen Wänden im Wärmebad eines isolierten Übersystems Σ_2 . Schematische Darstellung zur Interpretation der großkanonischen Gesamtheit



2.4.1 Großkanonische Zustandssumme

Die großkanonische Gesamtheit soll auch in der Quantenstatistik Situationen beschreiben, bei denen das zu untersuchende physikalische System sowohl *thermischen* als auch *Teilchenaustauschkontakt* mit der Umgebung aufweist. Durch thermischen Kontakt mit einem *Wärmebad* wird die Temperatur T wie in der kanonischen Gesamtheit fest vorgegeben, während die Energie des Systems zu diesem Zweck fluktuiert kann. Neu ist der *Teilchenaustauschkontakt* mit einem *Teilchenreservoir*, der für ein definiertes chemisches Potential μ sorgt, wohingegen die Zahl N der Teilchen veränderlich ist.

(T, V, μ) : **Zustandsvariable der großkanonischen Gesamtheit.**

Das zugehörige thermodynamische Potential ist das in (1.154) eingeführte

großkanonische Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = F - G = F - \mu\langle N \rangle = -pV, \\ d\Omega = -SdT - p dV - \langle N \rangle d\mu.$$

Wir stellen uns das zu untersuchende Referenzsystem Σ_1 als kleinen, aber dennoch makroskopischen Teil eines **isolierten Übersystems** $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ vor. Es werde gegen das sehr viel größere *Komplementärsystem* Σ_2 durch *Wände* abgegrenzt, die für Energie und Teilchen durchlässig sind. Die Volumina V_1 und V_2 seien fest. Für das isolierte *Übersystem* Σ mit dem Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$ lässt sich eine mikrokanonische Gesamtheit und damit eine Entropie definieren. Im *thermischen Gleichgewicht* herrscht an allen Stellen von Σ , also auch in Σ_1 , gleiche Temperatur T und gleiches chemisches Potential μ . Die zur Einstellung des Gleichgewichts notwendige Wechselwirkung zwischen Σ_1 und Σ_2 sei wiederum vernachlässigbar schwach. Für die *Gleichgewichtswerte* der Energie und der Teilchenzahl muss in jedem Fall

$$\widehat{E}_1 \ll \widehat{E}_2; \quad \widehat{N}_1 \ll \widehat{N}_2$$

angenommen werden.

Das *großkanonische Ensemble* soll aus zu Σ_1 äquivalenten Systemen bestehen, von denen jedes sich in einem *für Σ_1 denkbaren Zustand befindet. Als solche nehmen wir die gemeinsamen Eigenzustände $|E_m(N_1)\rangle$ des Hamilton-Operators \widehat{H}_1 und des Teilchenzahloperators \widehat{N}_1 :*

$$\begin{aligned}\widehat{H}_1 |E_m(N_1)\rangle &= E_m(N_1) |E_m(N_1)\rangle , \\ \widehat{N}_1 |E_m(N_1)\rangle &= N_1 |E_m(N_1)\rangle .\end{aligned}\quad (2.67)$$

Wir setzen also voraus, dass \widehat{H}_1 und \widehat{N}_1 kommutieren. E und N seien die festen Werte für Energie und Teilchenzahl des *Übersystems* Σ :

$$E = E_2(N_2) + E_m(N_1); \quad N = N_1 + N_2. \quad (2.68)$$

(Von der kleinen, *mikrokanonischen Energieunschärfe* Δ bezüglich Σ sehen wir hier einmal ab.) $E_2(N_2)$ ist die Energie des *Komplementärsystems* Σ_2 . Für den **Statistischen Operator** $\hat{\rho}$ der großkanonischen Gesamtheit bietet sich wegen (2.5) der **Ansatz**

$$\hat{\rho} = \sum_{N_1} \sum_m p_m(N_1) |E_m(N_1)\rangle \langle E_m(N_1)| \quad (2.69)$$

an. Die verbleibende Aufgabe besteht darin, die Wahrscheinlichkeiten $p_m(N_1)$ aufzufinden, mit denen sich Σ_1 tatsächlich in den Zuständen $|E_m(N_1)\rangle$ befindet. Die Gesamtzahl der Zustände (*Phasenvolumen*), die dem *Übersystem* zur Verfügung stehen, beträgt:

$$\Gamma_N(E, V) = \sum_{N_1} \sum_m \Gamma_{N_1}^{(1)}(E_m(N_1), V_1) \Gamma_{N-N_1}^{(2)}(E - E_m(N_1), V_2).$$

Geben wir den Σ_1 -Zustand $|E_m(N_1)\rangle$ vor, so bleiben noch

$$\Gamma_{N-N_1}^{(2)}(E - E_m(N_1), V_2)$$

mögliche Zustände für Σ_2 und damit auch für Σ . Alle diese Zustände sind „*a priori*“ gleich wahrscheinlich. Je mehr es davon gibt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich Σ_1 tatsächlich im Zustand $|E_m(N_1)\rangle$ befindet. Es darf also

$$p_m(N_1) \sim \Gamma_{N-N_1}^{(2)}(E - E_m(N_1), V_2)$$

angenommen werden. Wegen der Größenordnungsunterschiede zwischen Σ_1 und Σ kann, zumindest für die interessierenden Konstellationen in der Nähe des Gleichgewichts, $E_m \ll E$ und $N_1 \ll N$ vorausgesetzt werden. Es bietet sich somit eine Taylor-Entwicklung an, die wir für den Logarithmus des Phasenvolumens durchführen und nach dem linearen Term abbrechen:

$$\begin{aligned}\ln \Gamma_{N-N_1}^{(2)}(E - E_m(N), V_2) &\approx \frac{1}{k_B} S_2(E, N, V_2) - \frac{E_m(N_1)}{k_B} \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} (E, N, V_2) \\ &\quad - \frac{N_1}{k_B} \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} (E, N, V_2).\end{aligned}$$

2.4 Großkanonische Gesamtheit

Der erste Summand ist für Σ_1 eine Konstante, also hier uninteressant. Für die beiden anderen gilt:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2, V_2}(E, N, V_2) &\approx \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2, V_2}(\widehat{E}_2, \widehat{N}_2, V_2) = \frac{1}{T}, \\ \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2, V_2}(E, N, V_2) &\approx \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2, V_2}(\widehat{E}_2, \widehat{N}_2, V_2) = -\frac{\mu}{T}.\end{aligned}$$

Damit bleibt:

$$p_m(N_1) \sim I_{N-N_1}^{(2)}(E - E_m(N_1), V_2) \sim e^{-\beta(E_m(N_1) - \mu N_1)}. \quad (2.70)$$

Dieses Resultat benutzen wir in (2.69) für den Statistischen Operator:

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &\sim \sum_{N_1} \sum_m e^{-\beta(E_m(N_1) - \mu N_1)} |E_m(N_1)\rangle \langle E_m(N_1)| \\ &= e^{-\beta(\widehat{H}_1 - \mu \widehat{N}_1)} \sum_{N_1} \sum_m |E_m(N_1)\rangle \langle E_m(N_1)|.\end{aligned}$$

Rechts steht die Identität des Σ_1 -Hilbert-Raums. Die noch unbestimmte Proportionalitätskonstante ergibt sich aus der Normierungsbedingung (2.7). Der Index 1 kann ab sofort entfallen. Das *Komplementärsystem* Σ_2 spielt in den folgenden Betrachtungen keine Rolle mehr.

Statistischer Operator der großkanonischen Gesamtheit:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\widehat{H} - \mu \widehat{N})}}{\text{Sp } e^{-\beta(\widehat{H} - \mu \widehat{N})}}. \quad (2.71)$$

$\hat{\rho}$ kommutiert mit \widehat{H} , beschreibt also eine *stationäre Gesamtheit*. Der Nenner stellt die *darstellungsunabhängige* Formulierung der

Zustandssumme der großkanonischen Gesamtheit:

$$\Xi_\mu(T, V) = \text{Sp } e^{-\beta(\widehat{H} - \mu \widehat{N})} \quad (2.72)$$

dar. In der Energie-Teilchenzahl-Darstellung

$$\Xi_\mu(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m \exp[-\beta(E_m(N) - \mu N)], \quad (2.73)$$

$$\Xi_z(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^n Z_N(T, V) \quad (2.74)$$

wird die Äquivalenz zum *klassischen* Ergebnis (1.159) deutlich, wenn man das *Korrespondenzprinzip* (2.12) beachtet. $Z_N(T, V)$ ist die *kanonische* Zustandssumme des N -Teilchensystems (2.28) und

$$z = e^{\beta \mu}$$

die *Fugazität* (1.160). Man beachte, dass es wegen der variablen Teilchenzahl kein direktes klassisches Analogon zu $\hat{\rho}$ gibt. Die klassische Dichteverteilungsfunktion (1.164) kann nur für festes N definiert werden, da verschiedene N verschiedene Phasenräume zur Folge haben.

Mit (2.71) berechnet sich der Mittelwert einer beliebigen Observablen \widehat{F} wie folgt:

$$\langle \widehat{F} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \widehat{F}) = \frac{\text{Sp}(e^{-\beta(\widehat{H}-\mu\widehat{N})}\widehat{F})}{\text{Sp} e^{-\beta(\widehat{H}-\mu\widehat{N})}}. \quad (2.75)$$

Dies bedeutet in der Energie-Teilchenzahl-Darstellung:

$$\langle \widehat{F} \rangle = \frac{1}{\Xi_\mu} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m e^{-\beta(E_m(N)-\mu N)} F_{mm}(N), \quad (2.76)$$

$$F_{mm}(N) = \langle E_m(N) | \widehat{F} | E_m(N) \rangle. \quad (2.77)$$

Ist $\langle \widehat{F}_N \rangle_{\text{KG}}$ der entsprechende Mittelwert der kanonischen N -Teilchen-Gesamtheit, so ergibt sich als dritte Variante:

$$\langle \widehat{F} \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) \langle \widehat{F}_N \rangle_{\text{KG}}}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V)}. \quad (2.78)$$

Damit haben wir nun alles zusammen, um den Anschluss der großkanonischen Gesamtheit an die Thermodynamik herzustellen. Wir begnügen uns hier jedoch mehr oder weniger mit einer Formelzusammenstellung. Die Ableitungen sind nämlich **exakt** dieselben wie die *klassischen* in Abschn. 1.5.2.

Die mittlere Teilchenzahl findet man wegen $\langle \widehat{N} \rangle_{\text{KG}} = N$ am direktesten mit (2.78):

$$\langle \widehat{N} \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_\mu(T, V) \right)_{T,V} \quad (2.79)$$

$$= z \left(\frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{T,V}. \quad (2.80)$$

Man unterscheide Ξ_μ (2.73) und Ξ_z (2.74)! (2.79) kann im Prinzip dazu benutzt werden, das chemische Potential μ als Funktion von T, V und $\langle N \rangle$ darzustellen. An (2.80) macht

2.4 Großkanonische Gesamtheit

man sich leicht klar, dass, wie im klassischen Fall (1.167),

$$w_N(T, V) = \frac{z^N Z_N(T, V)}{\Xi_z(T, V)} \quad (2.81)$$

als die Wahrscheinlichkeit interpretiert werden kann, das System bei der Temperatur T mit N Teilchen im Volumen V anzutreffen. Die Äquivalenz von kanonischer und großkanonischer Gesamtheit ist sicher nur dann gewährleistet, wenn die Verteilung w_N ein außerordentlich scharfes Maximum bei $N = \langle \hat{N} \rangle$ aufweist. Dass dies für makroskopische Systeme tatsächlich der Fall ist, liest man an der *Schwankungsformel*

$$(\overline{\Delta N})_r = \sqrt{\frac{\kappa_T}{\beta_V}} = \sqrt{\frac{\kappa_T}{\kappa_T^{(0)}}} \frac{1}{\sqrt{\langle \hat{N} \rangle}} \quad (2.82)$$

ab, deren Beweis zu (1.200) in Abschn. 1.5.3 erbracht wurde. Im Fall *makroskopischer* Teilchenzahlen verschwindet praktisch die relative Schwankung, d.h., *fast alle* Systeme der Gesamtheit besitzen dieselbe Teilchenzahl $\langle \hat{N} \rangle$. Man kann dann in guter Näherung anstelle von (2.74) auch

$$\Xi_z(T, V) \approx z^{\langle \hat{N} \rangle} Z_{\langle \hat{N} \rangle}(T, V) \quad (2.83)$$

verwenden.

Für die **innere Energie** gilt wie in (1.173) und (1.174):

$$U = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_\mu(T, V) \right)_{\mu, V} + \mu \langle N \rangle \quad (2.84)$$

$$= - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{z, V}. \quad (2.85)$$

Die Bedeutung, die die Entropie in der *mikrokanonischen Gesamtheit* besitzt und die freie Energie in der *kanonischen Gesamtheit*, übernimmt in der *großkanonischen Gesamtheit* das **großkanonische Potential**:

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi_\mu(T, V) = -pV, \quad (2.86)$$

$$\Xi_\mu(T, V) = \exp(-\beta \Omega(T, V, \mu)). \quad (2.87)$$

Wir haben in diesem Abschnitt das Konzept der großkanonischen Gesamtheit aus dem der mikrokanonischen abgeleitet. Es gibt noch andere Möglichkeiten. So lässt sich die Zustandssumme $\Xi_\mu(T, V)$ auch mit der *Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren*, die wir in Abschn. 2.3.4 zur Berechnung der kanonischen Zustandssumme $Z_N(T, V)$ benutzt haben, ableiten. Die explizite Rechnung soll als Aufgabe 2.4.1 durchgeführt werden.

2.4.2 Aufgaben

Aufgabe 2.4.1

Betrachten Sie ein Statistisches Ensemble aus M physikalisch gleichwertigen Systemen. Jedes habe thermischen Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T und *Teilchenaustauschkontakt* mit einem *Teilchenreservoir*. $|E_m(N)\rangle$ sei gleichzeitig Eigenzustand des Hamilton-Operators \hat{H} und des Teilchenzahloperators \hat{N} für das Einzelsystem. Fassen Sie die Gesamtheit der Systeme als ein isoliertes *Übersystem* der Energie E_t und der Teilchenzahl N_t auf. Die *Besetzungszahlen* $n_m(N)$ geben die Zahl der Einzelsysteme im Zustand $|E_m(N)\rangle$ an. Für $M \rightarrow \infty$ seien diese so groß, dass im Bedarfsfall die Stirling-Formel angewendet werden darf.

1. Geben Sie die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten

$$W(\{n_m(N)\})$$

für eine bestimmte Verteilung $\{n_m(N)\}$ der M Systeme auf die zur Verfügung stehenden Zustände $|E_m(N)\rangle$ an. Formulieren Sie die Randbedingungen.

2. Berechnen Sie mit der *Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren* (Abschn. 2.3.4) die Verteilung $\{n_m^{(0)}\}$, die unter den vorliegenden Randbedingungen W maximal macht.
3. Legen Sie die Lagrange'schen Multiplikatoren aus 2 durch die Tatsache fest, dass das Maximum von W außerordentlich scharf ist, sodass für das Phasenvolumen des *Übersystems* näherungsweise

$$\ln \Gamma_{N_t}(E_t) \approx \ln W_{\max}$$

gilt.

4. Verifizieren Sie mit den Ergebnissen aus 1 bis 3 die Darstellung (2.71) des groß-kanonischen Statistischen Operators $\hat{\rho}$.

Aufgabe 2.4.2

Zeigen Sie, dass sich die kanonische Zustandssumme Z_N wie folgt durch die groß-kanonische Zustandssumme Ξ_z ausdrücken lässt:

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{\Xi_z}{z^{N+1}} dz,$$

C : geschlossener Weg in der komplexen Ebene um $z = 0$.

Aufgabe 2.4.3

Werten Sie das Integral in Aufgabe 2.4.2 nach der Sattelpunktmethode aus. Zeigen Sie, dass die Sattelpunktsbedingung

$$N = \langle \hat{N} \rangle \quad (\hat{N}: \text{ Teilchenzahloperator})$$

erfordert, und dass die Sattelpunktnäherung auf

$$F = \Omega + \mu \langle \hat{N} \rangle$$

führt. Dabei sind F die freie Energie und Ω das großkanonische Potential.

Aufgabe 2.4.4

Beweisen Sie die folgende Ungleichung:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_z \right) \geq 0 .$$

2.5 Extremaleigenschaften thermodynamischer Potentiale

Wichtige Gleichgewichtseigenschaften thermodynamischer Systeme hängen mit dem Bestreben ihrer Potentiale zusammen, extreme Werte anzunehmen. Bei allen (irreversiblen) Prozessen, die unter bestimmten Randbedingungen noch möglich sind, nimmt das Potential mit den entsprechenden natürlichen Variablen zu bzw. ab (s. Abschn. 3.7, Bd. 4). Dies haben wir für die Entropie der mikrokanonischen Gesamtheit in Abschn. 1.3.3 bereits diskutiert. Die Extremaleigenschaften sollen nun noch etwas allgemeiner formuliert werden.

2.5.1 Entropie und Statistischer Operator

Wir zeigen zunächst, dass für alle drei Gesamtheiten (mikrokanonisch, kanonisch, großkanonisch) der folgende wichtige Zusammenhang zwischen der Entropie S und dem Statistischen Operator $\hat{\rho}$ besteht:

$$S = -k_B \operatorname{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle . \quad (2.88)$$

Die Entropie ist also im Wesentlichen gleich dem Erwartungswert des Logarithmus des Statistischen Operators. Dessen Eigenwerte sind Wahrscheinlichkeiten (Eigenschaft 5 in Abschn. 2.1.1), damit Zahlen zwischen 0 und 1. Der Logarithmus wird also negativ sein und die Entropie damit sicher positiv. Wir wollen (2.88) für die drei Gesamtheiten separat beweisen und beginnen mit der *mikrokanonischen Gesamtheit*. Ausgangspunkt ist (2.15):

$$\hat{\rho}_{\text{MKG}} = \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} |E_m\rangle \langle E_m| \quad (2.89)$$

Mit der Eigenwert-Gleichung

$$\hat{\rho}_{\text{MKG}} |E_m\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} |E_m\rangle, & \text{falls } E < E_m < E + \Delta, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.90)$$

und der Hermitezität des Statistischen Operators ($\hat{\rho}_{\text{MKG}} = \hat{\rho}_{\text{MKG}}^+$) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\hat{\rho}_{\text{MKG}} \ln \hat{\rho}_{\text{MKG}}) &= \sum_i \langle E_i | \hat{\rho}_{\text{MKG}} \ln \hat{\rho}_{\text{MKG}} | E_i \rangle \\ &= \sum_i^{E < E_i < E + \Delta} \frac{1}{\Gamma(E)} \ln \frac{1}{\Gamma(E)} \langle E_i | E_i \rangle \\ &= -\ln \Gamma(E). \end{aligned}$$

Mit (2.20) folgt damit bereits die Behauptung:

$$S \equiv k_B \ln \Gamma(E) = -k_B \text{Sp}(\hat{\rho}_{\text{MKG}} \ln \hat{\rho}_{\text{MKG}}). \quad (2.91)$$

Ebenso einfach beweist sich (2.88) für die *kanonische Gesamtheit*. Ausgangspunkt ist hier (2.26):

$$\hat{\rho}_{\text{KG}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (2.92)$$

Dabei ist Z die kanonische Zustandssumme. Es gilt nach (2.32) der folgende Zusammenhang mit der freien Energie:

$$Z = e^{-\beta F}. \quad (2.93)$$

Dies ergibt mit (2.92)

$$\hat{\rho}_{\text{KG}} = e^{\beta(F - \hat{H})}. \quad (2.94)$$

Damit haben wir den Erwartungswert

$$-k_B \langle \ln \hat{\rho}_{\text{KG}} \rangle = -k_B \beta (F - \langle \hat{H} \rangle) = -\frac{1}{T} (F - U) = -\frac{1}{T} (-TS) = S,$$

wodurch (2.88) auch für die kanonische Gesamtheit verifiziert ist.

2.5 Extremaleigenschaften thermodynamischer Potentiale

Bleibt schließlich noch die *großkanonische Gesamtheit* mit dem Statistischen Operator (2.71)

$$\hat{\rho}_{\text{GKG}} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}, \quad (2.95)$$

für die sich die Zustandssumme Ξ direkt durch das großkanonische Potential $\Omega = F - G = F - \mu\langle\hat{N}\rangle$ ausdrücken lässt (2.87):

$$\Xi = e^{-\beta\Omega}. \quad (2.96)$$

Es gilt demnach

$$\hat{\rho}_{\text{GKG}} = e^{\beta(\Omega-\hat{H}+\mu\hat{N})}. \quad (2.97)$$

Wir mitteln den Logarithmus von $\hat{\rho}_{\text{GKG}}$:

$$\begin{aligned} -k_B \langle \ln \hat{\rho}_{\text{GKG}} \rangle &= -\frac{1}{T} (\Omega - \langle \hat{H} \rangle + \mu \langle \hat{N} \rangle) \\ &= -\frac{1}{T} (F - U) = S. \end{aligned}$$

Damit ist (2.88) auch in diesem Fall bewiesen.

2.5.2 Boltzmann'sche *H*-Funktion

Die nun einzuführende Funktion H (H : griechischer Großbuchstabe „Eta“) sieht zunächst sehr abstrakt aus, lässt sich jedoch sehr weitgehend ausnutzen. Es sei:

$\hat{\rho}$: Statistischer Operator im Gleichgewicht
(gemischter Zustand),

$\hat{\rho}'$: Statistischer Operator irgendeines gemischten
Nicht-Gleichgewichtszustandes.

Beide Operatoren sollen wie folgt normiert sein:

$$\text{Sp } \hat{\rho} = \text{Sp } \hat{\rho}' = 1. \quad (2.98)$$

Als Statistische Operatoren sind $\hat{\rho}$ und $\hat{\rho}'$ beide hermitesch mit den Eigenwertgleichungen:

$$\hat{\rho} |\rho_n\rangle = \rho_n |\rho_n\rangle; \quad \hat{\rho}' |\rho'_n\rangle = \rho'_n |\rho'_n\rangle. \quad (2.99)$$

Damit definieren wir die

„**H-Funktion**“:

$$H = \text{Sp}[\hat{\rho}' (\ln \hat{\rho} - \ln \hat{\rho}')]. \quad (2.100)$$

Für spätere Anwendungen wird sich die Tatsache als nützlich erweisen, dass H eine obere Schranke besitzt, die wir nun durch einige einfache Abschätzungen festlegen wollen:

$$\begin{aligned} H &= \sum_m (\langle \rho'_m | \hat{\rho}' \ln \hat{\rho} | \rho'_m \rangle - \langle \rho'_m | \hat{\rho}' \ln \hat{\rho}' | \rho'_m \rangle) \\ &= \sum_m \rho'_m (\langle \rho'_m | \ln \hat{\rho} | \rho'_m \rangle - \ln \rho'_m \langle \rho'_m | \rho'_m \rangle). \end{aligned}$$

Hier haben wir zunächst von der Hermitezität von $\hat{\rho}'$ Gebrauch gemacht. Die Vollständigkeit der Eigenzustände $|\rho_m\rangle$ gestattet weitere Umformungen:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{m,n} \rho'_m (\langle \rho'_m | \ln \hat{\rho} | \rho_n \rangle \langle \rho_n | \rho'_m \rangle - \ln \rho'_m |\langle \rho'_m | \rho_n \rangle|^2) \\ &= \sum_{m,n} \rho'_m \ln \frac{\rho_n}{\rho'_m} |\langle \rho'_m | \rho_n \rangle|^2. \end{aligned}$$

Zur Abschätzung betrachte man die Funktion

$$f(x) = x - 1 - \ln x \quad \text{für } x > 0$$

Diese hat an der Stelle $x = 1$ ein Minimum ($f(1) = 0, f'(1) = 0, f'' = 1/x^2 > 0$), so dass gilt:

$$f(x) \geq 0 \Leftrightarrow x - 1 \geq \ln x \quad \text{für } x > 0$$

Die Eigenwerte ρ_n, ρ'_m sind als Wahrscheinlichkeitsgrößen positiv semidefinit, sodass die Ungleichung

$$\ln \frac{\rho_n}{\rho'_m} \leq \frac{\rho_n}{\rho'_m} - 1$$

zur Abschätzung für H ausgenutzt werden kann:

$$\begin{aligned} H &\leq \sum_{n,m} \rho'_m \left(\frac{\rho_n}{\rho'_m} - 1 \right) |\langle \rho'_m | \rho_n \rangle|^2 \\ &= \sum_{n,m} (\rho_n \langle \rho_n | \rho'_m \rangle \langle \rho'_m | \rho_n \rangle - \rho'_m \langle \rho'_m | \rho_n \rangle \langle \rho_n | \rho'_m \rangle) \\ &= \sum_n \langle \rho_n | \hat{\rho} | \rho_n \rangle - \sum_m \langle \rho'_m | \hat{\rho}' | \rho'_m \rangle \\ &= \text{Sp} \hat{\rho} - \text{Sp} \hat{\rho}' = 0. \end{aligned}$$

2.5 Extremaleigenschaften thermodynamischer Potentiale

Damit gilt für beliebige gemischte Nicht-Gleichgewichtszustände, die durch den statistischen Operator $\hat{\rho}'$ charakterisiert werden:

$$\text{Sp}[\hat{\rho}'(\ln \hat{\rho} - \ln \hat{\rho}')] \leq 0 . \quad (2.101)$$

Diese Extremaleigenschaft der H -Funktion soll im Folgenden zu konkreten physikalischen Aussagen ausgenutzt werden.

2.5.3 Entropie

Ausgangspunkt ist (2.88) als Darstellung für die Entropie:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) , \\ S' &= -k_B \text{Sp}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}') . \end{aligned}$$

Damit lässt sich die Boltzmann'sche H -Funktion wie folgt schreiben:

$$k_B H = S' + k_B \text{Sp}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) . \quad (2.102)$$

Wir betrachten zunächst den zweiten Term auf der rechten Seite dieser Gleichung:

$$\begin{aligned} k_B \text{Sp}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) &= k_B \sum_n \langle \rho_n | \hat{\rho}' \ln \hat{\rho} | \rho_n \rangle \\ &= k_B \sum_n \ln \rho_n \langle \rho_n | \hat{\rho}' | \rho_n \rangle . \end{aligned} \quad (2.103)$$

Die Entropie ist das zentrale thermodynamische Potential der mikrokanonischen Gesamtheit, für die wegen (2.90)

$$\begin{aligned} k_B \text{Sp}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) &= k_B \ln \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_n \langle \rho_n | \hat{\rho}' | \rho_n \rangle \\ &= -k_B \ln \Gamma(E) \text{Sp} \hat{\rho}' = -S \end{aligned}$$

gilt, sodass bleibt:

$$k_B H = S' - S \leq 0 .$$

Dies bedeutet

$$S' \leq S . \quad (2.104)$$

Die Entropie ist im Gleichgewicht also nie kleiner als in jedem beliebigen Nicht-Gleichgewichtszustand. Alle Prozesse, die in einem isolierten System noch ablaufen können und (irreversibel) ins Gleichgewicht führen, lassen die Entropie zunehmen bzw. nicht abnehmen. Dies ist nichts anderes als der „**Zweite Hauptsatz der Thermodynamik**“

$$dS \geq 0 . \quad (2.105)$$

2.5.4 Freie Energie

Wir benutzen wiederum die H -Funktion in der Formulierung (2.102) und das Zwischenergebnis (2.103), in das wir die Eigenwerte des Statistischen Operators der kanonischen Gesamtheit

$$\rho_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (2.106)$$

einsetzen. Wegen (2.92) sind die Eigenzustände von $\hat{\rho}_{\text{KG}}$ auch die des Hamilton-Operators \hat{H} :

$$\begin{aligned} k_B \text{Sp}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) &= k_B \sum_n (-\ln Z - \beta E_n) \langle \rho_n | \hat{\rho}' | \rho_n \rangle \\ &= -k_B \ln Z \text{Sp} \hat{\rho}' - \frac{1}{T} \sum_n E_n \langle \rho_n | \hat{\rho}' | \rho_n \rangle \\ &= -k_B \ln Z - \frac{1}{T} \sum_n \langle \rho_n | \hat{\rho}' \hat{H} | \rho_n \rangle \\ &= -k_B \ln Z - \frac{1}{T} \text{Sp}(\hat{\rho}' \hat{H}) = -k_B \ln Z - \frac{1}{T} U' \\ &= \frac{1}{T} (F - U') . \end{aligned}$$

U' ist die innere Energie des Nicht-Gleichgewichtszustands. Die Temperatur T ist als natürliche Variable der kanonischen Gesamtheit für die beiden zu vergleichenden Zustände dieselbe. Die Gleichungen (2.100), (2.101), und (2.102) führen dann zu der Abschätzung:

$$k_B H = S' - \frac{1}{T} U' + \frac{1}{T} F = \frac{1}{T} (F - F') \leq 0 .$$

Dies bedeutet:

$$F \leq F' \iff dF \leq 0 . \quad (2.107)$$

Bei allen Prozessen, die in einem System mit $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$ noch möglich sind, nimmt die freie Energie nicht zu. Sie ist minimal im Gleichgewicht (s. (3.73), Bd. 4).

2.5.5 Großkanonisches Potential

Auch in diesem Fall starten wir mit (2.102) und (2.103). Es interessieren Prozesse, die in Systemen mit

$$T = \text{const} , \quad V = \text{const} , \quad \mu = \text{const}$$

2.6 Näherungsmethoden

noch ablaufen können. Die Eigenwerte des Statistischen Operators der großkanonischen Gesamtheit,

$$\rho_n(N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_n(N) - \mu N)}, \quad (2.108)$$

sowie die Eigenzustände $|\rho_n\rangle$, die wegen (2.95) auch Eigenzustände zum Hamilton-Operator \hat{H} und zum Teilchenzahl-Operator \hat{N} sind, helfen bei der folgenden Umformung:

$$\begin{aligned} k_B \text{Sp}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) &= k_B \sum_n \sum_N (-\ln \Xi - \beta(E_n(N) - \mu N)) \langle \rho_n(N) | \hat{\rho}' | \rho_n(N) \rangle \\ &= -k_B \ln \Xi \text{Sp} \hat{\rho}' - \frac{1}{T} \sum_n \sum_N (E_n(N) - \mu N) \langle \rho_n(N) | \hat{\rho}' | \rho_n(N) \rangle \\ &= -k_B \ln \Xi - \frac{1}{T} \sum_n \sum_N \langle \rho_n(N) | \hat{\rho}' (\hat{H} - \mu \hat{N}) | \rho_n(N) \rangle \\ &= -k_B \ln \Xi - \frac{1}{T} \text{Sp}(\hat{\rho}' (\hat{H} - \mu \hat{N})) \\ &= \frac{\Omega}{T} - \frac{1}{T} (U' - \mu \langle \hat{N} \rangle') = \frac{\Omega}{T} - \frac{1}{T} (F' + TS' - G') \\ &= \frac{1}{T} (\Omega - \Omega') - S'. \end{aligned}$$

Chemisches Potential μ und Temperatur T sind in den beiden zu vergleichenden Zuständen dieselben. Dies bedeutet nach (2.102)

$$k_B H = S' + \frac{1}{T} (\Omega - \Omega') - S' \stackrel{!}{\leq} 0,$$

wobei (2.101) die Ungleichung bedingt. Es bleibt damit die wichtige Aussage:

$$\Omega \leq \Omega' \iff d\Omega \leq 0. \quad (2.109)$$

Bei allen Prozessen, die bei konstanter Temperatur T , konstantem Volumen V und konstantem chemischen Potential μ noch möglich sind, nimmt das großkanonische Potential nicht zu. Ω ist demzufolge minimal im Gleichgewicht.

2.6 Näherungsmethoden

Nur wenige Probleme der Quantenmechanik bzw. der Quantenstatistik sind mathematisch wirklich streng behandelbar. Näherungsverfahren müssen entwickelt und vor allem

toleriert werden. Wir wollen in diesem Abschnitt zunächst eine störungstheoretische Approximation der kanonischen Zustandssumme und der freien Energie entwickeln, um zum Schluss noch für dieselben Größen ein Variationsverfahren zu diskutieren.

2.6.1 Thermodynamische Wechselwirkungsdarstellung

Der Hamilton-Operator lasse sich in einen „freien“ Anteil H_0 , dessen Eigenwertproblem als gelöst anzusehen ist, und einen „Wechselwirkungsanteil“ H_1 , der die exakte Lösung des Gesamtproblems letztlich verhindert, zerlegen:

$$H = H_0 + H_1 . \quad (2.110)$$

Gesucht ist so etwas wie eine „Wechselwirkungsdarstellung“ (Abschn. 3.4.4, Bd. 5 Teil 1) des Statistischen Operators. Sei

$$x = e^{-\beta H} = x(\beta) \quad (2.111)$$

mit der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} x = -(H_0 + H_1)x , \quad (2.112)$$

die wir durch den Ansatz

$$x(\beta) = e^{-\beta H_0} y(\beta); \quad (y(0) = 1) \quad (2.113)$$

zu lösen versuchen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial \beta} &= e^{-\beta H_0} \left(-H_0 y + \frac{\partial y}{\partial \beta} \right) \\ &= -H_0 x + e^{-\beta H_0} \frac{\partial y}{\partial \beta} = -H_0 e^{-\beta H} + e^{-\beta H_0} \frac{\partial y}{\partial \beta} \\ &\stackrel{!}{=} -(H_0 + H_1) e^{-\beta H} . \end{aligned}$$

Es bleibt als Zwischenergebnis:

$$e^{-\beta H_0} \frac{\partial y}{\partial \beta} = -H_1 e^{-\beta H} , \quad (2.114)$$

das in der Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial \beta} &= -\left(e^{\beta H_0} H_1 e^{-\beta H_0} \right) \left(e^{\beta H_0} e^{-\beta H} \right) \\ &= -\left(e^{\beta H_0} H_1 e^{-\beta H_0} \right) y(\beta) \end{aligned}$$

2.6 Näherungsmethoden

die Einführung einer „**modifizierten Wechselwirkungsdarstellung**“ nahelegt:

$$\tilde{A}(x) = e^{xH_0} A e^{-xH_0} \quad (2.115)$$

(s. (3.201), Bd. 5 Teil 1 für $x \leftrightarrow i/\hbar t$). Aus (2.114) wird damit:

$$\frac{\partial y}{\partial \beta} = -\overline{H}_1(\beta)y(\beta). \quad (2.116)$$

Die formale Lösung ($y(0) = 1$),

$$y(\beta) = \mathbf{1} - \int_0^\beta dx \overline{H}_1(x)y(x),$$

liefert eine Integralgleichung, die offenbar durch Iteration gelöst werden kann:

$$y(\beta) = \mathbf{1} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n y^{(n)}(\beta), \quad (2.117)$$

$$y^{(n)}(\beta) = \int_0^\beta dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 \cdots \int_0^{x_{n-1}} dx_n \overline{H}_1(x_1)\overline{H}_1(x_2)\cdots\overline{H}_1(x_n) \\ \beta \geq x_1 \geq x_2 \geq \cdots \geq x_n \geq 0. \quad (2.118)$$

Eine kompaktere Darstellung gelingt mit dem folgenden Analogon zum Dyson'schen Zeitordnungsoperator (s. (3.173), Bd. 5 Teil 1):

$$T(A(x_1)B(x_2)) = \begin{cases} A(x_1)B(x_2), & \text{falls } x_1 > x_2 \\ B(x_2)A(x_1), & \text{falls } x_2 > x_1. \end{cases} \quad (2.119)$$

Dieselben Überlegungen wie die in Bd. 5 Teil 1, die dort zu Gleichung (3.176) führen, ergeben hier:

$$y^{(n)}(\beta) = \frac{1}{n!} \int_0^\beta \cdots \int_0^\beta dx_1 \cdots dx_n T(\overline{H}_1(x_1)\cdots\overline{H}_1(x_n)).$$

Setzt man dies in (2.117) ein, so folgt als erstes wichtiges Ergebnis die

„thermodynamische Wechselwirkungsdarstellung“ des nicht-normierten statistischen Operators

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta H_0} y(\beta) = e^{-\beta H_0} T \exp \left(- \int_0^\beta dx \overline{H}_1(x) \right). \quad (2.120)$$

Für den Spezialfall, dass H_0 und H_1 kommutieren, ist $\overline{H}_1(x) \equiv H_1$. Damit vereinfacht sich die rechte Seite von (2.120) zu $e^{-\beta H_0} e^{-\beta H_1}$.

Wir wollen das Ergebnis (2.120) im nächsten Abschnitt zur approximativen Bestimmung der kanonischen Zustandssumme und der freien Energie benutzen.

2.6.2 Störungstheorie zweiter Ordnung

Wir beginnen mit der kanonischen Zustandssumme, wobei wir das H_0 entsprechende „ungestörte“ Problem als gelöst voraussetzen:

$$H_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle . \quad (2.121)$$

Die Eigenzustände $|n\rangle$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem, sodass sich die Zustandssumme wie folgt darstellen lässt:

$$Z = \sum_n \langle n | e^{-\beta H} | n \rangle . \quad (2.122)$$

Wir entwickeln $e^{-\beta H}$ gemäß (2.120) bis zur zweiten Ordnung der „Störung“ H_1 :

$$\begin{aligned} Z &\approx \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} - \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} \int_0^\beta dx_1 \overline{H}_1(x_1) | n \rangle \\ &\quad + \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} \int_0^\beta dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 \overline{H}_1(x_1) \overline{H}_1(x_2) | n \rangle \\ &= \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \left(1 - \int_0^\beta dx_1 \langle n | \overline{H}_1(x_1) | n \rangle \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\beta dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 \langle n | \overline{H}_1(x_1) \overline{H}_1(x_2) | n \rangle \right) . \end{aligned}$$

Die modifizierte Wechselwirkungsdarstellung (2.115) hat

$$\langle n | \overline{H}_1(x) | m \rangle = e^{x(\epsilon_n - \epsilon_m)} \langle n | H_1 | m \rangle$$

zur Folge. Dieses bedeutet auch

$$\int_0^y dx e^{x(\epsilon_n - \epsilon_m)} \langle n | H_1 | m \rangle = \begin{cases} y \langle n | H_1 | m \rangle & \text{für } n = m , \\ \frac{\langle n | H_1 | m \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} (e^{y(\epsilon_n - \epsilon_m)} - 1) & \text{für } n \neq m . \end{cases}$$

2.6 Näherungsmethoden

In zweiter Ordnung muss berechnet werden

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\beta dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 \langle n | \bar{H}_1(x_1) \bar{H}_1(x_2) | n \rangle \\
 &= \sum_m \int_0^\beta dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 \langle n | \bar{H}_1(x_1) | m \rangle \langle m | \bar{H}_1(x_2) | n \rangle \\
 &= \int_0^\beta dx_1 x_1 |\langle n | H_1 | n \rangle|^2 \\
 &\quad + \sum_m^{\neq n} \int_0^\beta dx_1 \frac{|\langle n | H_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_m - \epsilon_n} e^{x_1(\epsilon_n - \epsilon_m)} (e^{x_1(\epsilon_m - \epsilon_n)} - 1) \\
 &= \frac{\beta^2}{2} |\langle n | H_1 | n \rangle|^2 \\
 &\quad + \sum_m^{\neq n} \frac{|\langle n | H_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_m - \epsilon_n} \left[\beta - \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} (e^{\beta(\epsilon_n - \epsilon_m)} - 1) \right].
 \end{aligned}$$

In die Entwicklung der Zustandssumme eingesetzt verschwindet der letzte Term

$$A = \sum_{n,m}^{n \neq m} \frac{|\langle n | H_1 | m \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} (e^{-\beta \epsilon_m} - e^{-\beta \epsilon_n}).$$

Durch Vertauschen der Summationsindizes ($n \leftrightarrow m$) erkennt man, dass A gleich $-A$ und damit Null ist. Es lautet also die kanonische Zustandssumme in zweiter Ordnung Störungstheorie:

$$Z \approx \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \left(1 - \beta \langle n | H_1 | n \rangle + \frac{1}{2} \beta^2 |\langle n | H_1 | n \rangle|^2 - \beta \sum_m^{\neq n} \frac{|\langle n | H_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \right). \quad (2.123)$$

Alle Terme auf der rechten Seite werden mit Eigenwerten und Eigenzuständen des „freien“ Systems berechnet. Der Ausdruck (2.123) kann noch etwas umgeformt werden. Mit den Eigenwerten $\rho_n^{(0)}$ des „freien“ Statistischen Operators:

$$\rho_n^{(0)} = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \epsilon_n}; \quad Z_0 = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \quad (2.124)$$

gilt zum Beispiel

$$e^{-\beta \epsilon_n} = Z_0 \rho_n^{(0)}; \quad \sum_n \rho_n^{(0)} = 1,$$

sodass (2.123) auch wie folgt gelesen werden kann:

$$Z \approx Z_0 \left(1 - \beta \sum_n \langle n | H_1 | n \rangle \rho_n^{(0)} + \frac{1}{2} \beta^2 \sum_n |\langle n | H_1 | n \rangle|^2 \rho_n^{(0)} - \beta \sum_{n,m}^{\text{n}\neq\text{m}} \frac{|\langle n | H_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \rho_n^{(0)} \right). \quad (2.125)$$

Damit berechnen wir nun die freie Energie

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = F_0 + F^*, \\ F_0 &= -k_B T \ln Z_0. \end{aligned} \quad (2.126)$$

F^* ist durch den Klammerausdruck in (2.125) bestimmt. Die durch die „Störung“ H_1 bedingten Korrekturterme sind als klein anzusehen, sodass die Reihenentwicklung des Logarithmus,

$$\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2,$$

die folgende konsequente Abschätzung bis zu quadratischen Termen in der Störung H_1 erlaubt:

$$\begin{aligned} F^* &\approx \sum_n \langle n | H_1 | n \rangle \rho_n^{(0)} - \frac{1}{2} \beta \sum_n |\langle n | H_1 | n \rangle|^2 \rho_n^{(0)} \\ &\quad + \sum_{n,m}^{\text{n}\neq\text{m}} \frac{|\langle n | H_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \rho_n^{(0)} + \frac{1}{2} \beta \left(\sum_n \langle n | H_1 | n \rangle \rho_n^{(0)} \right)^2. \end{aligned}$$

Der erste und der vierte Summand enthalten den Mittelwert der „Störung“ im „ungestörten“ System:

$$\langle H_1 \rangle^{(0)} = \text{Sp}(\hat{\rho}_0 H_1) = \sum_n \langle n | H_1 | n \rangle \rho_n^{(0)}. \quad (2.127)$$

Der zweite und der dritte Summand können durch folgende Überlegungen zusammengefasst werden:

$$\begin{aligned} \sum_{n,m}^{\text{n}\neq\text{m}} \frac{|\langle n | H_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \rho_n^{(0)} &= \frac{1}{2} \sum_{n,m}^{\text{n}\neq\text{m}} \frac{|\langle n | H_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} (\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}) ; \\ \lim_{n \rightarrow m} \frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\epsilon_n - \epsilon_m} &= \rho_n^{(0)} \lim_{n \rightarrow m} \frac{1 - e^{-\beta(\epsilon_m - \epsilon_n)}}{\epsilon_n - \epsilon_m} = -\beta \rho_n^{(0)}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich in zweiter Ordnung Störungstheorie für die freie Energie der folgende Ausdruck:

$$\begin{aligned} F &\approx F_0 + \langle H_1 \rangle^{(0)} + \frac{1}{2} \beta \left(\langle H_1 \rangle^{(0)} \right)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{n,m} |\langle n | H_1 | m \rangle|^2 \frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \end{aligned} \quad (2.128)$$

2.6 Näherungsmethoden

Kann man sich in praktischen Anwendungen auf Korrekturen erster Ordnung beschränken, so bleibt neben F_0 nur der „ungestörte“ Mittelwert $\langle H_1 \rangle^{(0)}$ der „Störung“ zu berechnen.

2.6.3 Variationsverfahren

Wir besprechen schließlich noch ein weiteres Näherungsverfahren, das für die quantenstatistische Berechnung thermodynamischer Funktionen eine wichtige Rolle spielt. Es handelt sich um eine Variationsmethode für die kanonische Zustandssumme bzw. für die freie Energie. H^* sei ein hermitescher „Test-Hamilton-Operator“, dessen Eigenwertproblem als gelöst angesehen werden kann:

$$H^* |\eta_n\rangle = \eta_n |\eta_n\rangle . \quad (2.129)$$

Mit ihm lassen sich formal statistische Gewichte p_m^* und eine zugehörige Zustandssumme Z^* definieren:

$$\begin{aligned} Z^* &= \sum_m e^{-\beta \eta_m}; & p_m^* &= \frac{1}{Z^*} e^{-\beta \eta_m} \\ && \sum_m p_m^* &= 1 . \end{aligned} \quad (2.130)$$

Die $|\eta_m\rangle$ lassen sich nach dem vollständigen Satz der „wahren“ Eigenzustände entwickeln:

$$|\eta_m\rangle = \sum_n |E_n\rangle \langle E_n | \eta_m \rangle . \quad (2.131)$$

Dabei setzen wir die $|\eta_m\rangle$ als normiert voraus:

$$\sum_n |\langle E_n | \eta_m \rangle|^2 = 1 . \quad (2.132)$$

Zusammen mit (2.130) bedeutet dies auch:

$$\sum_{n,m} p_m^* |\langle E_n | \eta_m \rangle|^2 = 1 . \quad (2.133)$$

Wir legen die Mittelwertbildung bezüglich des „Testsystems“ wie folgt fest:

$$\begin{aligned} \langle H - H^* \rangle^* &= \sum_m p_m^* \langle \eta_m | (H - H^*) | \eta_m \rangle \\ &= \sum_{m,n} p_m^* \langle \eta_m | (H - H^*) | E_n \rangle \langle E_n | \eta_m \rangle . \end{aligned}$$

Mit der Hermitezität von H^* bleibt dann:

$$\langle H - H^* \rangle^* = \sum_{m,n} (E_n - \eta_m) p_m^* |\langle \eta_m | E_n \rangle|^2. \quad (2.134)$$

Ganz analog findet man:

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta H} e^{\beta H^*} \rangle^* &= \sum_m p_m^* \langle \eta_m | e^{-\beta H} e^{\beta H^*} | \eta_m \rangle \\ &= \sum_{m,n} p_m^* \langle \eta_m | e^{-\beta H} | E_n \rangle \langle E_n | e^{\beta H^*} | \eta_m \rangle \\ &= \sum_{m,n} e^{-\beta(E_n - \eta_m)} p_m^* |\langle \eta_m | E_n \rangle|^2. \end{aligned} \quad (2.135)$$

Dabei ist *nicht* vorausgesetzt, dass die Operatoren H und H^* vertauschen. Wir nutzen nun die Taylor-Reihenentwicklung (Lagrange-Restglied) aus:

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 f''(x_0 + \alpha(x - x_0)); \\ 0 \leq \alpha &\leq 1. \end{aligned}$$

Ist $f(x)$ zudem konvex, d. h. gilt: $f''(x) \geq 0$, so lässt sich abschätzen:

$$f(x) \geq f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0).$$

Die Tangente an einer konvexen Kurve liegt stets unterhalb derselben. $e^{-\beta E}$ ist als Funktion von E konvex, sodass gefolgert werden kann: ($x \leftrightarrow E_n - \eta_m$, $x_0 \leftrightarrow \langle H - H^* \rangle^*$):

$$e^{-\beta(E_n - \eta_m)} \geq e^{-\beta \langle H - H^* \rangle^*} + (E_n - \eta_m - \langle H - H^* \rangle^*) (-\beta e^{-\beta \langle H - H^* \rangle^*}).$$

Wir multiplizieren diese Ungleichung mit $p_m^* |\langle \eta_m | E_n \rangle|^2 \geq 0$ und summieren über alle n und m . Der Vergleich mit (2.133) und (2.134) liefert dann:

$$\langle e^{-\beta H} e^{\beta H^*} \rangle^* \geq e^{-\beta \langle H - H^* \rangle^*}. \quad (2.136)$$

Die Normierung (2.133) wurde dabei benötigt. Wir können nun eine obere Schranke für die freie Energie angeben:

$$\begin{aligned} Z &= \text{Sp } e^{-\beta H} = \text{Sp} (e^{-\beta H} e^{\beta(H^* - H^*)}) = \text{Sp} (e^{-\beta H^*} e^{-\beta H} e^{\beta H^*}) \\ &= Z^* \text{Sp} (\hat{\rho}^* e^{-\beta H} e^{\beta H^*}) = Z^* \langle e^{-\beta H} e^{\beta H^*} \rangle^*. \end{aligned}$$

Man beachte, dass H und H^* nicht notwendig kommutieren müssen. Der zweite Schritt benutzt deshalb die „zyklische Invarianz der Spur“. Mit (2.136) wird aus der obigen, noch

2.6 Näherungsmethoden

exakten Beziehung für $\text{Sp } e^{-\beta H}$ eine Abschätzung für die kanonische Zustandssumme

$$Z \geq Z^* \exp(-\beta \langle H - H^* \rangle^*) . \quad (2.137)$$

Dieses Resultat lässt sich unmittelbar auf die freie Energie übertragen:

$$\ln Z \geq \ln Z^* - \beta \langle H - H^* \rangle^* \implies -k_B T \ln Z \leq -k_B T \ln Z^* + \langle H - H^* \rangle^* .$$

Wenn nun

$$F^* = -k_B T \ln Z^* \quad (2.138)$$

die freie Energie des Testsystems ist, so folgt schlussendlich:

$$F \leq F^* + \langle H - H^* \rangle^* . \quad (2.139)$$

Lässt sich der Hamilton-Operator so wie in (2.110) zerlegen ($H = H_0 + H_1$) und wird H^* mit H_0 identifiziert, so entspricht (2.139) als Gleichung dem mit (2.128) abgeleiteten störungstheoretischen Ergebnis erster Ordnung. Der Wert der Ungleichung (2.139) liegt jedoch darin, dass man in dem Test-Hamilton-Operator H^* einige „Variationsparameter α_i “ offen lassen kann, mit denen man ein minimales $F^* + \langle H - H^* \rangle^*$ aufsuchen kann, für das natürlich ebenfalls noch (2.139) gültig ist:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} (F^* + \langle H - H^* \rangle^*) \stackrel{!}{=} 0 . \quad (2.140)$$

Man erhält so „optimale Parameter“ α_i , die eine „minimale“ obere Schranke für die „wahre“ freie Energie liefern. Man kann so dem exakten Ergebnis bei „günstiger Wahl“ des Test-Operators sehr nahe kommen.

2.6.4 Aufgaben

Aufgabe 2.6.1

Der Hamilton-Operator des linearen harmonischen Oszillators sei in der Form

$$H = H_0 + H_1 \\ H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 , \quad H_1 = \alpha \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 ; \quad |\alpha| < 1$$

gegeben.

1. Berechnen Sie die freie Energie in erster Ordnung Störungstheorie!
2. Vergleichen Sie das Ergebnis mit der exakten Lösung!

Aufgabe 2.6.2

Der Hamilton-Operator des anharmonischen Oszillators sei durch

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 + \alpha \frac{m^2 \omega^2}{\hbar} q^4; \quad \alpha > 0$$

gegeben.

1. Berechnen Sie mit

$$H^* = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^* q^2$$

als Test-Hamilton-Operator eine obere Schranke für die freie Energie des anharmonischen Oszillators (Variationsverfahren).

2. Leiten Sie eine Bestimmungsgleichung für den „optimalen“ Variationsparameter ω^* ab. Diskutieren Sie die sich ergebende transzendente Bestimmungsgleichung für den Spezialfall $T = 0$!

Aufgabe 2.6.3

Es seien A und B nicht notwendig kommutierende Operatoren und x ein reeller Parameter. Zeigen Sie, dass

$$\frac{d}{dx} \text{Sp}(e^{xA+B}) = \text{Sp}(A e^{xA+B})$$

auch dann gilt, wenn $[A, B]_- \neq 0$.

Kontrollfragen

Zu Abschnitt 2.1

1. Welcher grundsätzliche Unterschied besteht zwischen den Konzepten der Klassischen Statistischen Physik und der Quantenstatistik?
2. Warum kennt die Quantenmechanik keinen *Phasenraum*?
3. Was versteht man unter einem *gemischten* Zustand?
4. Man sagt, die Quantenstatistik habe es gleichzeitig mit zwei unterschiedlichen Typen von Mittelungsprozessen zu tun. Können Sie diese charakterisieren?
5. Wie ist der Statistische Operator $\hat{\rho}$ definiert?
6. Wie berechnet man mit $\hat{\rho}$ Mittelwerte von Observablen?

7. Welche Eigenschaften von $\hat{\rho}$ kennen Sie?
8. Welche spezielle Gestalt nimmt $\hat{\rho}$ für einen reinen Zustand an?
9. Wie lautet die Bewegungsgleichung des Statistischen Operators?
10. Was versteht die Quantenstatistik unter einer *Statistischen Gesamtheit*? Gibt es wesentliche Unterschiede zum klassischen Begriff?
11. Wann ist eine quantenstatistische Gesamtheit stationär?

Zu Abschnitt 2.2

1. Wie sieht das quantenstatistische Analogon zum klassischen Phasenvolumen aus?
2. Welche Gestalt hat der Statistische Operator in der mikrokanonischen Gesamtheit?
3. Wie berechnen sich Mittelwerte von Observablen in der mikrokanonischen Gesamtheit?
4. Kennt die Quantenstatistik ein *Gibb'sches Paradoxon*?
5. Welche Bedeutung hat das *quantenstatistische Phasenvolumen* $\Gamma(E)$?
6. Wie lautet für ein System mit diskretem Energiespektrum die Entropie bei $T = 0$?
7. Lässt sich der Dritte Hauptsatz streng beweisen?
8. Erfüllt das klassische ideale Gas den Dritten Hauptsatz?

Zu Abschnitt 2.3

1. Wie lautet der Statistische Operator der kanonischen Gesamtheit? Warum handelt es sich um eine stationäre Gesamtheit?
2. Wie hängt die kanonische Zustandssumme mit dem Statistischen Operator $\hat{\rho}$ zusammen?
3. Wie sieht der Erwartungswert $\langle \hat{F} \rangle$ einer Observablen \hat{F} in der kanonischen Gesamtheit aus?
4. Welcher Integraltyp kann unter welchen Voraussetzungen erfolgreich mit der Sattelpunktmethode behandelt werden?
5. Worin besteht die Grundidee der Darwin-Fowler-Methode zur Berechnung der kanonischen Zustandssumme?
6. Gilt die Darwin-Fowler-Methode auch in der Klassischen Statistischen Physik?
7. Wie geht in die Darwin-Fowler-Methode das Postulat der gleichen „*a priori*“-Wahrscheinlichkeit ein?
8. Wie lässt sich mit der *Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren* die kanonische Zustandssumme ableiten?
9. Wie hängen die mittleren ($\langle n_m \rangle$) und wie die wahrscheinlichsten ($n_m^{(0)}$) Besetzungszahlen, mit denen die Systeme einer kanonischen Gesamtheit gegebene Energieniveaus E_m , $m = 0, 1, 2, \dots$, bevölkern, von der Temperatur ab?

Zu Abschnitt 2.4

1. In welcher Weise geht in die Ableitung des Statistischen Operators der großkanonischen Gesamtheit das *Postulat der gleichen „a priori“-Wahrscheinlichkeit* ein?
2. Wie lautet der Statistische Operator $\hat{\rho}$ der großkanonischen Gesamtheit?
3. Woran erkennt man, dass $\hat{\rho}$ eine *stationäre* Gesamtheit beschreibt?
4. Gibt es zu $\hat{\rho}$ in der großkanonischen Gesamtheit ein direktes klassisches Analogon?
5. Wie sieht die darstellungsunabhängige Formulierung der großkanonischen Zustandssumme $\Xi_\mu(T, V)$ aus?
6. Welche Form weist $\Xi_\mu(T, V)$ in der Energie-Teilchenzahldarstellung auf?
7. Welcher Unterschied besteht zwischen $\Xi_\mu(T, V)$ und $\Xi_z(T, V)$?
8. Wie berechnet man in der quantenmechanischen großkanonischen Gesamtheit den Mittelwert einer Observablen \hat{F} ?
9. Wie lässt sich der Mittelwert des Teilchenzahloperators durch $\Xi_\mu(T, V)$ und wie durch $\Xi_z(T, V)$ ausdrücken?
10. Welche Formel garantiert für makroskopische Systeme die Äquivalenz von kanonischer und großkanonischer Gesamtheit?

Zu Abschnitt 2.5

1. Welcher allgemeine, für alle drei Gesamtheiten gültige Zusammenhang besteht zwischen dem Statistischen Operator $\hat{\rho}$ und der Entropie S ?
2. Wie lässt sich der Statistische Operator der kanonischen Gesamtheit durch die freie Energie F und durch den Hamilton-Operator \hat{H} darstellen?
3. Wie lässt sich der Statistische Operator der großkanonischen Gesamtheit durch das großkanonische Potential Ω , den Hamilton-Operator \hat{H} und den Teilchenzahloperator \hat{N} ausdrücken?
4. Wie ist die Boltzmann'sche H -Funktion definiert? In welcher Hinsicht wird sie für Anwendungen nützlich?
5. Welche Extremaleigenschaft erfüllt die H -Funktion?
6. Auf welche Weise verhilft die Boltzmann'sche H -Funktion zu einer Extremaleigenschaft der Entropie?
7. Was gilt für die freie Energie bei (irreversiblen) Prozessen, die in einem System bei konstanten T, V, N noch ablaufen können?

Zu Abschnitt 2.6

1. Wie lautet die „thermodynamische Wechselwirkungsdarstellung“ für den Term $e^{-\beta \hat{H}}$, wenn man \hat{H} in $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$ zerlegen kann?
2. Wie stellt sich $e^{-\beta \hat{H}}$ dar, wenn \hat{H}_0 und \hat{H}_1 kommutieren?
3. Wie kann man aus der „Wechselwirkungsdarstellung“ für $e^{-\beta \hat{H}}$ eine Störungstheorie für die kanonische Zustandssumme und die freie Energie entwickeln?

4. Wie lautet die kanonische Zustandssumme bis zur ersten Ordnung in der Störung?
5. Wie stellt sich die freie Energie in erster Ordnung Störungstheorie dar?
6. Wie kann man die freie Energie mithilfe eines Variationsverfahrens bestimmen?
7. Welcher Zusammenhang lässt sich zwischen Störungstheorie und Variationsverfahren erkennen?

Quantengase

3

3.1	Grundlagen	174
3.1.1	Identische Teilchen	174
3.1.2	Zustandssummen der idealen Quantengase	179
3.1.3	Aufgaben	183
3.2	Ideales Fermi-Gas	186
3.2.1	Zustandsgleichungen	186
3.2.2	Klassischer Grenzfall	189
3.2.3	Zustandsdichte, Fermi-Funktion	191
3.2.4	Sommerfeld-Entwicklung	195
3.2.5	Thermodynamische Eigenschaften	198
3.2.6	Spinparamagnetismus	203
3.2.7	Landau-Niveaus	207
3.2.8	Großkanonisches Potential freier Elektronen im Magnetfeld	214
3.2.9	Landau-Diamagnetismus	221
3.2.10	De Haas-van Alphen-Effekt	223
3.2.11	Aufgaben	226
3.3	Ideales Bose-Gas	233
3.3.1	Zustandsgleichungen	234
3.3.2	Klassischer Grenzfall	238
3.3.3	Bose-Einstein-Kondensation	239
3.3.4	Isothermen des idealen Bose-Gases	244
3.3.5	Thermodynamische Potentiale	246

3.3.6 Photonen	250
3.3.7 Phononen	256
3.3.8 Aufgaben	268
Kontrollfragen	273

Die grundlegenden Konzepte der Klassischen Statistischen Physik und der Quantenstatistik haben wir in den ersten beiden Kapiteln kennen gelernt. In diesem und in den folgenden Abschnitten wird es um einige charakteristische Anwendungen dieser Konzepte und um ganz spezielle, ergänzende Fragestellungen gehen. Beginnen wollen wir mit den wichtigen **Quantengasen**.

Die Behandlung von Viel-Teilchen-Systemen erfordert fast immer *Modellannahmen* und spezielle *approximative Lösungstechniken* (s. Bd. 7). Nur für sehr wenige, in der Regel stark idealisierte Systeme lassen sich die Zustandssummen exakt berechnen. Die Probleme, die eine strenge Auswertung verhindern, sind stets den Teilchenwechselwirkungen zuzuschreiben. Deshalb besteht die rigoroseste Modellannahme darin, die Teilchenwirkungen zunächst einmal ganz zu vernachlässigen (*freies System, ideales Gas*). Das schließt zwar einen quantitativen Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit dem Experiment im Normalfall aus, hilft dafür aber, mit den fundamentalen Konzepten der Theorie am exakt rechenbaren Beispiel vertraut zu werden. Die Behandlung der *freien Systeme* muss allerdings nicht ausschließlich durch *didaktische Gesichtspunkte* gerechtfertigt werden. Es gibt wichtige physikalische Grenzbereiche, in denen sich reale Systeme *vernünftig* durch die entsprechenden idealen approximieren lassen. So hat das so genannte *Sommerfeld-Modell* wechselwirkungsfreier Elektronen (*ideales Fermi-Gas*, s. Abschn. 3.2) vor einigen Jahrzehnten bahnbrechende Beiträge zum Verständnis der Leitungselektronen eines Metalls liefern können. Ähnliches gilt für das *Phononenbild* des Kristallgitters, das als *ideales Bose-Gas* (s. Abschn. 3.3) quantenstatistisch einzustufen ist. Es liegen also hinreichend viele Gründe vor, sich an dieser Stelle mit den **idealen Quantengasen** zu beschäftigen.

Das klassische ideale Gas haben wir bereits in Abschn. 1.3.7 im Rahmen der mikrokanonischen Gesamtheit behandelt. Quantenmechanisch erwarten wir aufgrund der ausführlichen Untersuchungen in Kap. 8, Bd. 5 Teil 2, dass sich die *statistischen Eigenschaften* von Systemen aus *unterscheidbaren* und solchen aus *ununterscheidbaren* Teilchen stark gegeneinander abheben werden. Bei unterscheidbaren Teilchen werden klassische und quantenmechanische Betrachtungen zu den in üblicher Weise voneinander abweichen den Resultaten kommen; allein bedingt dadurch, dass die Klassische Mechanik nur den Grenzfall der übergeordneten Quantenmechanik darstellt. Wirklich neuartige Phänomene erwarten wir dagegen von den **Quantengasen** aus ununterscheidbaren Teilchen, um die es deshalb in diesem Kapitel ausschließlich gehen soll. Dazu sollten wir uns aber zunächst an einige Tatsachen erinnern, die wir uns über Systeme identischer Teilchen im Rahmen der Quantenmechanik (s. Kap. 8, Bd. 5 Teil 2) erarbeitet haben, als wir über die besonderen Gesetzmäßigkeiten bei der Beschreibung solcher Systeme nachgedacht haben.

3.1 Grundlagen

3.1.1 Identische Teilchen

Teilchen werden als *identisch* bezeichnet, wenn sie in **allen** ihren *Teilcheneigenschaften* (Masse, Ladung, Spin, magnetisches Moment,...) übereinstimmen. Nach dem *Prinzip der Ununterscheidbarkeit* (s. Abschn. 8.2.1, Bd. 5 Teil 2) sind solche Teilchen in der Quantenmechanik prinzipiell durch keine Messung individuell identifizierbar. Sie sind insbesondere nicht *numerierbar*. Auch die Klassische Mechanik *kennt* identische Teilchen. Diese sind jedoch stets unterscheidbar. Wenn wir ihre Impulse und Orte zu einem einzigen Zeitpunkt t_0 haben messen können, so können wir aufgrund der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen ihren Weg für alle Zeiten exakt verfolgen. Das *klassische Teilchen* beschreibt im Phasenraum eine wohldefinierte, individuelle *Bahn*. Dieser Begriff verliert in der Quantenmechanik seinen Sinn. Die Ununterscheidbarkeit identischer, *quantenmechanischer Teilchen* hat weit reichende Konsequenzen, die im Detail in Kap. 8, Bd. 5 Teil 2 diskutiert und begründet wurden. Wir beschränken uns hier auf eine kompakte Zusammenstellung der grundlegenden Fakten.

Das zugehörige Ein-Teilchen-Problem wird als gelöst vorausgesetzt:

$$\hat{H}_1^{(i)} |\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = \epsilon_{\alpha_i} |\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle . \quad (3.1)$$

Die Eigenzustände $|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle$ des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators $\hat{H}_1^{(i)}$ sollen ein vollständiges Orthonormalsystem darstellen. α_i ist ein zur Charakterisierung des Zustands vollständiger Satz von Quantenzahlen (z. B. $\alpha_i \leftrightarrow (n, l, m_l, m_s), (k_x, k_y, k_z, m_s)$). Der obere Index i nummeriert formal die Teilchen durch. (3.1) ist also die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators $\hat{H}_1^{(i)}$ des i -ten Teilchens. Die Nummerierung ist aus rechentechnischen Gründen, z. B. zur Unterscheidung von Integrations- und Summationsvariablen, auch für Systeme aus identischen Teilchen unumgänglich, obwohl eigentlich physikalisch unsinnig und dem *Prinzip der Ununterscheidbarkeit* offenkundig widersprechend. Man muss also dafür sorgen, dass diese *unerlaubte Nummerierung* keine physikalischen Auswirkungen hat, d. h., physikalisch relevante Größen (Messgrößen) dürfen von dieser Nummerierung nicht abhängig sein. Allein diese Tatsache führt auf eine Reihe sehr spezieller Eigenschaften der Systeme identischer Teilchen.

Bei N **unterscheidbaren** Teilchen ist die Nummerierung natürlich sinnvoll und erlaubt. Die Zustände solcher Systeme sind dann sämtlich direkte Produkte der Ein-Teilchen-Zustände,

$$|\varphi_N\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}\cdots\varphi_{\alpha_N}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \cdots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle , \quad (3.2)$$

oder Linearkombinationen aus diesen. Bilden die $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ eine Basis im Ein-Teilchen-Hilbert-Raum, so tun dies die Produktzustände (3.2) im N -Teilchen-Raum. Andererseits

3.1 Grundlagen

besitzt der N -Teilchen-Zustand $|\varphi_N\rangle$ dieselbe *statistische Interpretation* (s. Kap. 2, Bd. 5 Teil 1) wie der Ein-Teilchen-Zustand. Systeme unterscheidbarer Teilchen bewirken also keine *neue Physik*.

Im Fall **identischer** Teilchen sorgt das *Prinzip der Ununterscheidbarkeit* für spezielle Symmetrieeigenschaften. Die Vertauschung von je zwei Teilchennummern in (3.2) darf höchstens das Vorzeichen des N -Teilchen-Zustands ändern. Dies erfordert eine passende (Anti-)Symmetrisierung des Zustandsprodukts:

$$\begin{aligned} |\varphi_N^{(\pm)}\rangle &\equiv |\varphi_{\alpha_1}\cdots\varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} \\ &\equiv \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} (\pm)^p \mathcal{P}(|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle|\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle\cdots|\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Summiert wird über alle Permutationen des N -Tupels $(1, 2, \dots, N)$ der oberen Teilchenindizes. Der Exponent p ist die Zahl der paarweisen Vertauschungen (Transpositionen), die die Permutation \mathcal{P} aufbauen. Die Zustände eines bestimmten Systems identischer Teilchen sind **sämtlich** symmetrisch, vom Typ $|\varphi_N^{(+)}\rangle$, oder **sämtlich** antisymmetrisch, vom Typ $|\varphi_N^{(-)}\rangle$. Der Symmetriekarakter ist zeitlich unveränderlich und durch keine Maßnahme (Operation) zu wechseln. Zustände mit unterschiedlichem Symmetriekarakter sind orthogonal zueinander. Sie sind Elemente zweier verschiedener Hilbert-Räume (s. Abschn. 8.2.3, Bd. 5 Teil 2). Der von W. Pauli quantenfeldtheoretisch bewiesene **Spin-Statistik-Zusammenhang** erklärt, welcher Teilchentyp welchem Raum zuzuordnen ist:

$H_N^{(+)}$: Raum der symmetrischen Zustände $|\varphi_N^{(+)}\rangle$. Identische Teilchen mit **ganzzahligem** Spin ($S = 0, 1, 2, \dots$). Name:

► **Bosonen.**

Beispiele: Photonen ($S = 1$), Phononen ($S = 1$), Magnonen ($S = 1$), α -Teilchen ($S = 0$),...

$H_N^{(-)}$: Raum der antisymmetrischen Zustände $|\varphi_N^{(-)}\rangle$. Identische Teilchen mit **halbzahligem** Spin ($S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$). Name:

► **Fermionen.**

Beispiele: Elektronen, Protonen, Neutronen ($S = 1/2$).

Eine Besonderheit der Fermionensysteme erkennt man an (3.3). Ihre Zustände lassen sich als Determinanten (*Slater-Determinante*) schreiben:

$$|\varphi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{\alpha_1}^{(N)}\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |\varphi_{\alpha_N}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_N}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \end{vmatrix}. \quad (3.4)$$

Diese ist Null, sobald zwei Zeilen gleich sind. Das ist der Fall bei zwei identischen Sätzen von Quantenzahlen $\alpha_i = \alpha_j$. Diese Aussage stellt das fundamentale **Pauli-Prinzip** dar:

Zwei identische Fermionen können nie in allen ihren Quantenzahlen übereinstimmen!

Eine solche Beschränkung gibt es für Bosonen nicht.

Eine besonders elegante und übersichtliche Darstellung bietet sich im Fall einer **diskreten** Ein-Teilchen-Basis $\{|\varphi_{\alpha_i}\rangle\}$ an. Offensichtlich sind die N -Teilchen-Zustände durch Angabe der **Besetzungszahlen** n_{α_i} (Häufigkeit, mit der $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ in $|\varphi_N^{(\pm)}\rangle$ vorkommt) vollständig bestimmt. Man hat allerdings einige Regeln zu beachten:

$$\begin{aligned} |N; n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_i} \dots\rangle^{(\pm)} &\equiv \\ &\equiv c_{\pm} \sum_{\mathcal{P}} (\pm)^p \mathcal{P} \left\{ \underbrace{|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle}_{n_{\alpha_1}} \underbrace{|\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle}_{n_{\alpha_1}} \dots \underbrace{|\varphi_{\alpha_i}^{(p)}\rangle}_{n_{\alpha_i}} \underbrace{|\varphi_{\alpha_i}^{(p+1)}\rangle}_{n_{\alpha_i}} \dots \right\}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

In diesen **Fock-Zuständen** sind **alle** Besetzungszahlen der vollständigen Ein-Teilchen-Basis $\{|\varphi_{\alpha_i}\rangle\}$ anzugeben. In $|\varphi_N^{(\pm)}\rangle$ fehlende Ein-Teilchen-Zustände sind durch $n_{\alpha} = 0$ zu kennzeichnen. Die Angabe der Gesamtteilchenzahl N im Zustandssymbol ist wegen $N = \sum_i n_{\alpha_i}$ eigentlich überflüssig, manchmal jedoch hilfreich.

Der Faktor

$$c_{\pm} = \left(N! \prod_i n_{\alpha_i}! \right)^{-1/2}$$

sorgt für passende Normierung der orthogonalen Fock-Zustände:

$${}^{(\pm)}\langle N; \dots n_{\alpha_i} \dots | \widehat{N}; \dots \hat{n}_{\alpha_i} \dots \rangle^{(\pm)} = \delta_{N\widehat{N}} \prod_i \delta_{n_{\alpha_i} \hat{n}_{\alpha_i}}.$$

Für die Besetzungszahlen gilt:

$$n_{\alpha_i} = 0 \text{ oder } 1 \iff \text{Fermionen}$$

$$n_{\alpha_i} = 0, 1, 2, \dots \iff \text{Bosonen.}$$

Die Fock-Zustände (3.5) bilden im $H_N^{(\pm)}$ eine vollständige orthonormierte Basis.

Viel-Teilchen-Probleme werden heute meistens im Formalismus der *zweiten Quantisierung* behandelt, mit dem wir uns in Abschn. 8.2, Bd. 5 Teil 2 ausführlich beschäftigt haben. Charakteristisch ist die Einführung eines *Erzeugungsoperators* $a_{\alpha_i}^+$, der

3.1 Grundlagen

den Ein-Teilchen-Zustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ aus dem *Vakuumzustand* $|0\rangle$ erzeugt:

$$|\varphi_{\alpha_i}\rangle = a_{\alpha_i}^+ |0\rangle .$$

Sein adjungierter Operator a_{α_i} bewirkt das Gegenteil. Er heißt deshalb *Vernichtungsoperator*:

$$a_{\alpha_i} |\varphi_{\alpha_i}\rangle = |0\rangle ; \quad a_{\alpha_i} |0\rangle = 0 .$$

Unter Beachtung von Symmetrie und Normierung gilt für die Wirkung auf einen allgemeinen N -Teilchen-Fock-Zustand:

Bosonen

$$\begin{aligned} a_{\alpha_r}^+ |N; \dots n_{\alpha_r} \dots\rangle^{(+)} &= \sqrt{n_{\alpha_r+1}} |N+1; \dots n_{\alpha_r} + 1 \dots\rangle^{(+)} , \\ a_{\alpha_r} |N; \dots n_{\alpha_r} \dots\rangle^{(+)} &= \sqrt{n_{\alpha_r}} |N-1; \dots n_{\alpha_r} - 1 \dots\rangle^{(+)} , \\ n_{\alpha_r} &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

Fermionen

$$\begin{aligned} a_{\alpha_r}^+ |N; \dots n_{\alpha_r} \dots\rangle^{(-)} &= (-1)^{N_r} \delta_{n_{\alpha_r}, 0} |N+1; \dots n_{\alpha_r} + 1 \dots\rangle^{(-)} , \\ a_{\alpha_r} |N; \dots n_{\alpha_r} \dots\rangle^{(-)} &= (-1)^{N_r} \delta_{n_{\alpha_r}, 1} |N-1; \dots n_{\alpha_r} - 1 \dots\rangle^{(-)} , \\ n_{\alpha_r} &= 0, 1; \quad N_r = \sum_{j=1}^{r-1} n_{\alpha_j} . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Jeder Fock-Zustand lässt sich durch wiederholtes Anwenden passender Erzeugungsoptatoren aus dem Vakuum-Zustand $|0\rangle$ erzeugen:

$$|N; \dots n_{\alpha_r} \dots\rangle^{(\pm)} = \prod_j \frac{(a_{\alpha_j}^+)^{n_j}}{\sqrt{n_j!}} (\pm)^{N_j} |0\rangle . \quad (3.8)$$

Durch Einführung der Operatoren a und a^+ ist man das lästige (Anti-)Symmetrisieren der N -Teilchen-Zustände losgeworden. Das gesamte *Symmetrieproblem* steckt nun in drei **fundamentalen Vertauschungsrelationen**:

$$[a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}]_{\pm} = [a_{\alpha_r}^+, a_{\alpha_s}^+]_{\pm} = 0; \quad [a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}^+]_{\pm} = \delta_{rs} . \quad (3.9)$$

Für Fermionen gilt der Antikommator $[\dots, \dots]_+$, für Bosonen der Kommutator $[\dots, \dots]_-$.

Um wirklich den Formalismus der zweiten Quantisierung anwenden zu können, muss man selbstverständlich nicht nur Zustände, sondern auch Observable durch Erzeugungs- und

Vernichtungsoperatoren darstellen (s. Abschn. 8.3.2, Bd. 5 Teil 2). Die in Frage kommenden Observablen \widehat{F}_N der N -Teilchen-Systeme setzen sich aus Ein- und Zwei-Teilchen-Anteilen zusammen:

$$\widehat{F}_N = \sum_{i=1}^N \widehat{F}_1^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} F_2^{(i,j)} .$$

Für den Ein-Teilchen-Anteil findet man ((8.113), Bd. 5 Teil 2):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \widehat{F}_1^{(i)} &\longrightarrow \sum_{\alpha,\beta} (F_1)_{\alpha,\beta} a_\alpha^+ a_\beta \\ (F_1)_{\alpha,\beta} &= \langle \varphi_\alpha^{(1)} | \widehat{F}_1^{(1)} | \varphi_\beta^{(1)} \rangle . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Bei vorgegebener Basis $\{|\varphi_\alpha\rangle\}$ ist das Matrixelement $\langle \varphi_\alpha^{(1)} | \widehat{F}_1^{(1)} | \varphi_\beta^{(1)} \rangle$ in der Regel leicht berechenbar. Dies gilt auch für das im Zwei-Teilchen-Anteil benötigte Matrixelement ((8.114), Bd. 5 Teil 2):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} \widehat{F}_2^{(i,j)} &\longrightarrow \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \gamma\delta}} (F_2)_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} a_\alpha^+ a_\beta^+ a_\delta a_\gamma \\ (F_2)_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} &= \langle \varphi_\alpha^{(1)} | \langle \varphi_\beta^{(2)} | \widehat{F}_2^{(1,2)} | \varphi_\gamma^{(1)} \rangle | \varphi_\delta^{(2)} \rangle . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Erinnern wir uns schließlich noch an ein paar spezielle Operatoren, wie z. B. den **Besetzungszahloperator**:

$$\hat{n}_{\alpha_r} = a_{\alpha_r}^+ a_{\alpha_r} . \quad (3.12)$$

Man verifiziert mit (3.6) bzw. (3.7) leicht, dass die Fock-Zustände (3.5) Eigenzustände von \hat{n}_{α_r} sind mit der *Besetzungszahl* n_{α_r} als Eigenwert:

$$\hat{n}_{\alpha_r} |N; \dots n_{\alpha_r} \dots\rangle^{(\pm)} = n_{\alpha_r} |N; \dots n_{\alpha_r} \dots\rangle^{(\pm)} . \quad (3.13)$$

Der **Teilchenzahloperator**

$$\widehat{N} = \sum_r \hat{n}_{\alpha_r} = \sum_r a_{\alpha_r}^+ a_{\alpha_r} \quad (3.14)$$

hat offensichtlich dieselben Eigenzustände mit der *Teilchenzahl* $N = \sum_r n_{\alpha_r}$ als Eigenwert.

Die uns in den folgenden Abschnitten interessierenden **idealen Quantengase** sind durch fehlende Wechselwirkungen der Teilchen untereinander charakterisiert. Ihr Hamilton-Operator,

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^N \widehat{H}_1^{(i)}; \quad \widehat{H}_1^{(i)} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_i^2 + V(\hat{\mathbf{r}}_i) , \quad (3.15)$$

besteht deshalb nur aus Ein-Teilchen-Operatoren. Das ist zum einen die kinetische Energie, zum anderen eventuell noch die Wechselwirkung der Teilchen mit einem *externen* Potential V (elektrische Felder, magnetische Felder, periodisches Gitterpotential,...). In zweiter

3.1 Grundlagen

Quantisierung schreibt sich dieser spezielle Operator, wenn man die Eigenzustände $|\epsilon_r\rangle$ zu \hat{H}_1 als Ein-Teilchen-Basis verwendet:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_r \epsilon_r a_{\alpha_r}^+ a_{\alpha_r} = \sum_r \epsilon_r \hat{n}_{\alpha_r} \\ \epsilon_r \delta_{rs} &= \langle \epsilon_r | \hat{H}_1 | \epsilon_s \rangle.\end{aligned}\quad (3.16)$$

Auch zu \hat{H} sind die Fock-Zustände (3.5) Eigenzustände:

$$\hat{H} |N; \dots n_{\alpha_r} \dots\rangle^{(\pm)} = \left(\sum_r \epsilon_r n_{\alpha_r} \right) |N; \dots n_{\alpha_r} \dots\rangle^{(\pm)} \quad (3.17)$$

3.1.2 Zustandssummen der idealen Quantengase

Den direktesten Zugang zur statistischen Behandlung der idealen Quantengase liefert die **großkanonische Zustandssumme**:

$$\Xi_\mu(T, V) = \text{Sp } e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}.$$

Hier sind \hat{H} der Hamilton-Operator (3.16) und \hat{N} der Teilchenzahloperator (3.14). Zur Auswertung der Spur empfehlen sich die Fock-Zustände (3.13), da diese Eigenzustände sowohl zu \hat{H} als auch zu \hat{N} sind:

$$\begin{aligned}\Xi_\mu^{(\pm)}(T, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N} \exp\left[-\beta \sum_r n_r (\epsilon_r - \mu)\right] \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N} \prod_r \exp\left[-\beta n_r (\epsilon_r - \mu)\right].\end{aligned}\quad (3.18)$$

Das Zeichen (+) gilt für Bosonen, das Zeichen (-) für Fermionen. Außerdem haben wir der Einfachheit halber n_r für n_{α_r} geschrieben. Die Summe über $\{n_r\}$ läuft über alle Kombinationen von Besetzungszahlen, die zu einer vorgegebenen Gesamtteilchenzahl N möglich sind. Diese Summationsbeschränkung wird allerdings durch die Summe über die Gesamtteilchenzahl N aufgehoben:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N} \dots \iff \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_r} \dots.$$

Die *Summenkombination* in (3.18) kann durch unabhängige Summationen über die einzelnen Besetzungszahlen ersetzt werden. Zum Beweis überlege man sich, dass in der Tat

jeder Term der einen Version auch in der jeweils anderen vorkommt. Die Möglichkeit, die in der Zustandssumme erforderlichen Summationsprozesse in der angegebenen Weise abzuändern, ist im Übrigen der Grund dafür, warum die großkanonische Behandlung der Quantengase wesentlich einfacher ist als die kanonische. Die kanonische Zustandssumme $Z_N(T, V)$ lässt sich wegen der Teilchenzahlbeschränkung selbst für ideale Gase nicht geschlossen auswerten. – Für (3.18) schreiben wir:

$$\begin{aligned}\Xi_{\mu}^{(\pm)}(T, V) &= \left(\sum_{n_1} e^{-\beta n_1 (\epsilon_1 - \mu)} \right) \left(\sum_{n_2} e^{-\beta n_2 (\epsilon_2 - \mu)} \right) \cdots \left(\sum_{n_r} e^{-\beta n_r (\epsilon_r - \mu)} \right) \cdots \\ &= \prod_r \left(\sum_{n_r} e^{-\beta n_r (\epsilon_r - \mu)} \right).\end{aligned}$$

Für **Bosonen** durchläuft n_r alle nichtnegativen ganzen Zahlen. In der Klammer steht also gerade die geometrische Reihe:

$$\Xi_{\mu}^{(+)}(T, V) = \prod_r \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta (\epsilon_r - \mu)}} \right]. \quad (3.19)$$

Für **Fermionen** enthält die Summe über n_r wegen $n_r = 0, 1$ nur zwei Terme:

$$\Xi_{\mu}^{(-)}(T, V) = \prod_r \left[1 + e^{-\beta (\epsilon_r - \mu)} \right]. \quad (3.20)$$

Aus beiden Gleichungen für die Zustandssummen der idealen Bose- und Fermi-Gase lassen sich alle gewünschten thermodynamischen Aussagen ableiten. So folgt mit (2.86) für das gesamte *großkanonische Potential*:

$$\begin{aligned}\Omega^{(+)}(T, V, \mu) &= -k_B T \ln \Xi_{\mu}^{(+)}(T, V) \\ &= k_B T \sum_r \ln \left[1 - e^{-\beta (\epsilon_r - \mu)} \right],\end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned}\Omega^{(-)}(T, V, \mu) &= -k_B T \ln \Xi_{\mu}^{(-)}(T, V) \\ &= -k_B T \sum_r \ln \left[1 + e^{-\beta (\epsilon_r - \mu)} \right].\end{aligned} \quad (3.22)$$

Die Volumenabhängigkeit *versteckt* sich übrigens in den Ein-Teilchen-Energien ϵ_r . Sind die Teilchen der idealen Gase in einem endlichen Volumen V eingesperrt, so bedeutet dies quantenmechanisch, dass sie sich in einem *Potentialtopf* mit unendlich hohen Wänden befinden. Damit werden die ϵ_r von den räumlichen Abmessungen des *Topfs* abhängig (s. z. B. Aufgabe 4.2.1, Bd. 5 Teil 1).

Um mit (3.21) und (3.22) zu den *thermischen Zustandsgleichungen* der idealen Fermi- und Bose-Gase zu gelangen, muss das chemische Potential μ noch durch den Erwartungswert

3.1 Grundlagen

der Teilchenzahl ersetzt werden. Wir benutzen (2.79):

$$\langle \hat{N} \rangle^{(+)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_{\mu}^{(+)}(T, V) = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}, \quad (3.23)$$

$$\langle \hat{N} \rangle^{(-)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_{\mu}^{(-)}(T, V) = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}. \quad (3.24)$$

Zumindest im Prinzip lassen sich diese Gleichungen nach μ auflösen:

$$\mu = \mu(T, V, \langle \hat{N} \rangle^{(\pm)}). \quad (3.25)$$

Setzt man das Ergebnis in (3.21) bzw. (3.22) ein, so erhält man die **thermische Zustandsgleichung** der idealen Quantengase:

$$pV = k_B T \ln \Xi_{\mu(T, V, \langle \hat{N} \rangle^{(\pm)})}^{(\pm)}(T, V). \quad (3.26)$$

Die innere Energie berechnen wir mit (2.84):

$$U^{(+)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_{\mu}^{(+)}(T, V) + \mu \langle \hat{N} \rangle^{(+)} \stackrel{(3.21)}{=} \sum_r \frac{\epsilon_r - \mu}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} + \mu \langle \hat{N} \rangle^{(+)}.$$

Daraus folgt mit (3.23):

$$U^{(+)} = \sum_r \frac{\epsilon_r}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}. \quad (3.27)$$

Analog ergibt sich für Fermionen:

$$U^{(-)} = \sum_r \frac{\epsilon_r}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}. \quad (3.28)$$

Setzen wir in $U^{(\pm)}$ für μ (3.25) ein, so haben wir die **kalorische Zustandsgleichung** der idealen Quantengase gefunden.

Eine aufschlussreiche Größe, die uns auch in den nächsten Kapiteln noch beschäftigen wird, ist die **mittlere Besetzungszahl** $\langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)}$ des r -ten Ein-Teilchen-Zustands. Zu ihrer Berechnung geht man zweckmäßig von (3.18) aus:

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)} &= \frac{1}{\Xi_{\mu}^{(\pm)}} \sum_N \sum_{\{n_p\}}^{\sum_p n_p = N} n_r \exp \left[-\beta \sum_p n_p (\epsilon_p - \mu) \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \ln \Xi_{\mu}^{(\pm)}(T, V). \end{aligned}$$

Dies ergibt mit (3.21) für Bosonen die

Bose-Einstein-Verteilungsfunktion:

$$\langle \hat{n}_r \rangle^{(+)} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_r - \mu)] - 1} \quad (3.29)$$

und für Fermionen mit (3.22) die

Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion:

$$\langle \hat{n}_r \rangle^{(-)} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_r - \mu)] + 1} . \quad (3.30)$$

Für Fermionen kann das chemische Potential μ im Prinzip jeden beliebigen Wert annehmen. Es ist stets

$$0 \leq \langle \hat{n}_r \rangle^{(-)} \leq 1 . \quad (3.31)$$

Einige Besonderheiten treten im Fall von Bosonen auf, auf die wir noch ausführlich eingehen werden, die wir hier aber schon einmal andeuten wollen. Zunächst muss μ auf jeden Fall kleiner als die kleinste Ein-Teilchen-Energie ϵ_0 sein, da sonst gewisse Besetzungszahlen negativ würden; μ muss echt kleiner als ϵ_0 sein, denn $\epsilon_0 = \mu$ würde $\langle \hat{n}_0 \rangle$ divergieren lassen. Das schafft allerdings Probleme für $T \rightarrow 0$, da dann **alle** Besetzungszahlen gleich Null wären und somit auch die Gesamtbosonenzahl N .

Im Prinzip schließt die Theorie dieses nicht aus, da die großkanonischen Systeme ja an Teilchenreservoirs angeschlossen sind, die Teilchenfluktuationen gestatten und $N = 0$ nicht notwendig verbieten. Wie aber haben wir den Grenzfall $T \rightarrow 0$ zu verstehen, wenn die Teilchenzahl N fest vorgegeben ist? Wir befreien uns aus dem Dilemma offenbar nur durch die Annahme, dass für $T \rightarrow 0$ das chemische Potential μ des idealen Bose-Gases gegen ϵ_0 strebt, und zwar so, dass bei $T = 0$ der niedrigste Ein-Teilchen-Zustand *makroskopisch* besetzt ist:

$$\langle \hat{n}_0 \rangle^{(+)}(T = 0) = N . \quad (3.32)$$

Dieses Phänomen ist als **Bose-Einstein-Kondensation** bekannt. Wir werden ihm, seiner Bedeutung entsprechend, den Abschn. 3.3.3 widmen.

Durch Vergleich von (3.29) und (3.30) mit (3.23) und (3.24) bzw. (3.27) und (3.28) findet man die folgenden, physikalisch plausiblen Zusammenhänge zwischen mittleren Beset-

3.1 Grundlagen

zungszahlen und mittlerer Gesamtteilchenzahl bzw. innerer Energie:

$$\langle \hat{N} \rangle^{(\pm)} = \sum_r \langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)}, \quad (3.33)$$

$$U^{(\pm)} = \sum_r \epsilon_r \langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)}. \quad (3.34)$$

Für sehr große Ein-Teilchen-Energien, $\epsilon_r - \mu \gg k_B T$, gehen Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion in die klassische *Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion* über:

$$\langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)} \sim e^{-\beta \epsilon_r} \quad (\epsilon_r - \mu \gg k_B T). \quad (3.35)$$

In der *klassischen Grenze* verschwinden die Unterschiede zwischen Bosonen und Fermionen.

Es empfiehlt sich nun, die weitere Detaildiskussion getrennt für den *Fermi-* und den *Bose-Fall* zu führen.

3.1.3 Aufgaben

Aufgabe 3.1.1

1. Drücken Sie die *mittlere Besetzungszahl* $\langle \hat{n}_r \rangle$ der idealen Quantengase durch die **kanonische** Zustandssumme $Z_N(T, V)$ aus.
2. Berechnen Sie näherungsweise nach der *Darwin-Fowler-Methode* (*Sattelpunktsmethode*)

$$\ln Z_N(T, V).$$

3. Legen Sie die physikalische Bedeutung des *Sattelpunktes* durch die thermodynamische Relation

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

(μ : chemisches Potential, F : freie Energie)

fest und bestimmen Sie die expliziten Temperaturabhängigkeiten der mittleren Besetzungszahlen $\langle \hat{n}_r \rangle$. Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den *großkanonischen Resultaten* (3.29) und (3.30).

Aufgabe 3.1.2

Bei der Temperatur T besetzen $S = 1/2$ -Fermionen **endlich** viele Ein-Teilchen-Energieniveaus ϵ_r , $r = 1, 2, \dots, M$.

1. Wie groß kann der Erwartungswert der Teilchenzahl $\langle \hat{N} \rangle$ höchstens sein?
2. Formulieren Sie die großkanonische Zustandssumme.
3. Zeigen Sie mithilfe der Beziehung

$$F = -k_B T \ln \Xi_\mu + \mu \langle \hat{N} \rangle ,$$

dass sich die thermodynamischen Eigenschaften dieses Systems in derselben Weise ergeben, wenn man $(2M - \langle \hat{N} \rangle)$ Löcher mit dem chemischen Potential $-\mu$ auf die Energieniveaus $-\epsilon_r$ verteilt.

Aufgabe 3.1.3

Berechnen Sie für die idealen Quantengase die mittleren quadratischen Schwankungen in den Ein-Teilchen-Besetzungszahlen:

$$(\Delta \hat{n}_r)^2 = \frac{\langle \hat{n}_r^2 \rangle - \langle \hat{n}_r \rangle^2}{\langle \hat{n}_r \rangle^2} .$$

Aufgabe 3.1.4

Handelt es sich bei den folgenden Teilchen um Fermionen oder Bosonen:

H_2 -Molekül, ${}^4He^+$ -Ion, ${}^6Li^+$ -Ion, 3He -Atom?

Aufgabe 3.1.5

Die Ein-Teilchen-Energien eines idealen Quantengases im Volumen V_d seien durch

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

gegeben. Durch periodische Randbedingungen seien die Wellenzahlen \mathbf{k} diskret. Das Rastervolumen im \mathbf{k} -Raum, das genau einen erlaubten \mathbf{k} -Zustand enthält, ist durch

$$\Delta_d k = \frac{(2\pi)^d}{V_d}$$

3.1 Grundlagen

gegeben. d : Dimension des Raumes, V_d : Volumen des idealen Quantengases. Berechnen Sie für beliebige Dimension d die Zustandsdichte $D(E)$:

$$D(E) dE = \frac{2S+1}{\Delta_d k} \int_{E-\epsilon(k) \leq E+dE} d^d k.$$

Geben Sie die Zustandsdichte explizit für $d = 1, 2, 3$ an!

Aufgabe 3.1.6

Gegeben sei ein System aus N Elektronen (Wellenzahl \mathbf{k} , Spinprojektion $\sigma = \uparrow, \downarrow$). Benutzen Sie zu deren Beschreibung die simultanen Eigenzustände

$$|\mathbf{k}\sigma\rangle = |\mathbf{k}\rangle|\sigma\rangle$$

des Wellenzahl-Operators $\hat{\mathbf{k}}$,

$$\hat{\mathbf{k}}|\mathbf{k}\rangle = \mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle$$

und des Elektronenspinoperators σ_z :

$$\begin{aligned} \sigma_z|\sigma\rangle &= (\delta_{\sigma\uparrow} - \delta_{\sigma\downarrow}) \frac{\hbar}{2}|\sigma\rangle \\ |\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \sigma_z &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Formulieren Sie damit in zweiter Quantisierung:

- den Operator des Gesamtimpulses

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$$

- den Operator der x -Komponente des Gesamtspins

$$S^x = \sum_{i=1}^N \sigma_{ix}.$$

- Berechnen Sie mit den Ergebnissen aus 1. und 2. den Kommutator

$$[S^x, \mathbf{P}]_-.$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

Wir wollen uns in diesem Abschnitt zunächst mit dem exakt rechenbaren, *idealen Fermi-Gas* beschäftigen, dessen Eigenschaften stark durch die Wirkung des **Pauli-Prinzips** bestimmt sind. Das gilt insbesondere für das **entartete Fermi-Gas**, das durch

$$\mu \gg k_B T \iff \beta\mu \gg 1 \quad (3.36)$$

definiert ist. In dieser Grenze kommen besonders stark quantenmechanische Elemente zur Geltung, sodass das *entartete Fermi-Gas* nur noch wenig gemein hat mit dem *klassischen idealen Gas*. Wir wollen uns zunächst mit den allgemeinen Eigenschaften vertraut machen, um dann konkrete Anwendungen zu diskutieren, insbesondere im Hinblick auf den wichtigen Fall der *Metallelektronen*. Der Einfachheit halber, und weil keine Verwechslungen zu befürchten sind, werden wir in diesem Abschnitt den Index $(-)$ an den Funktionen und Größen, die sich auf die Fermi-Systeme beziehen, unterdrücken. Wir werden ihn wieder einführen, sobald die Abgrenzung gegenüber den entsprechenden Größen der Bose-Systeme notwendig wird.

3.2.1 Zustandsgleichungen

Den Zugang zur *thermischen Zustandsgleichung* liefert das großkanonische Potential. Zur Auswertung der Beziehung (3.22) haben wir uns Gedanken über die Summation Σ_r über die Ein-Teilchen-Zustände zu machen. Wir erinnern uns, dass über *Zustände* und nicht über *Energien* summiert wird. Die Eigenfunktionen nicht wechselwirkender Teilchen sind ebene Wellen. Ein vollständiger Satz von Quantenzahlen besteht deshalb zum Beispiel aus den drei kartesischen Komponenten des Wellenzahlvektors \mathbf{k} und der Spinprojektion m_S des Fermionenspins S . Über diese Quantenzahlen ist in (3.22) zu summieren:

$$r \equiv (\mathbf{k}, m_S).$$

Da der Hamilton-Operator (3.16) keine Spinanteile enthält, werden die Eigenzustände *spinentartet*, d. h. unabhängig von m_S sein ($m_S = -S, -S+1, \dots, S$):

$$\sum_r \dots \implies (2S+1) \sum_{\mathbf{k}} \dots$$

Die Fermionen befinden sich in einem Gefäß endlichen Volumens V , das wir uns, ohne die Allgemeingültigkeit der folgenden Überlegungen einzuschränken, als Quader mit Kantenlängen L_x, L_y, L_z vorstellen können. Die Randbedingung, dass an den Wänden die Wellenfunktion verschwinden muss, sorgt für *diskrete* Wellenzahlen k . Dasselbe bewirken

3.2 Ideales Fermi-Gas

periodische Randbedingungen ((2.77), Bd. 5 Teil 1), die etwas bequemer zu handhaben sind und deren Verwendung für das asymptotisch große System gleichermaßen erlaubt ist:

$$k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L_{x,y,z}} n_{x,y,z}; \quad n_{x,y,z} \in \mathbf{Z}.$$

Jedem Zustand steht im k -Raum somit ein mittleres

$$\text{Rastervolumen } \Delta k = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

zur Verfügung. Im so genannten *thermodynamischen Limes* ($V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ mit $n = N/V = \text{const}$, s. Abschn. 4.5) liegen die möglichen \mathbf{k} -Werte quasidicht ($\Delta k \rightarrow 0$). Man kann die Summen deshalb durch Integrale ersetzen:

$$\sum_r \dots \rightarrow (2S+1) \frac{1}{\Delta k} \int d^3 k \dots = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \dots \\ = (2S+1) \frac{V}{h^3} \int d^3 p \dots \quad (3.37)$$

Der letzte Ausdruck erklärt im Übrigen das Erscheinen des Faktors $1/h^{3N}$ in der *korrekten Boltzmann-Abzählung* (1.45) der Klassischen Statistischen Physik. Mit (3.37) kann nun das großkanonische Potential (3.22) berechnet werden. Zur konkreten Auswertung müssen wir allerdings noch die Ein-Teilchen-Energien ϵ_r festlegen. Wir wählen den allereinfachsten Fall (kein äußeres Potential!):

$$\epsilon_r \implies \epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.38)$$

Damit lautet (3.22) bzw. (3.26):

$$-\beta \Omega(T, V, \mu) = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \ln \left[1 + z \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \right].$$

Wir substituieren

$$x = \hbar k \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \implies k^2 dk = \left(\frac{2m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} x^2 dx$$

und haben dann zu berechnen:

$$-\beta \Omega(T, V, \mu) = (2S+1) \frac{4V}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}).$$

Wir erinnern uns an die Definition (1.137) der *thermischen de Broglie-Wellenlänge*

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}}$$

und schreiben damit:

$$-\beta \Omega(T, V, \mu) = \frac{2S+1}{\lambda^3} \frac{4V}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}) .$$

Mit der Reihenentwicklung des Logarithmus,

$$\ln(1 + y) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{y^n}{n}; \quad |y| \leq 1 , \quad (3.39)$$

lässt sich das Integral weiter auswerten:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}) &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \int_0^\infty dx x^2 e^{-nx^2} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \left(-\frac{d}{dn} \int_0^\infty dx e^{-nx^2} \right) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \left(-\frac{d}{dn} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{1}{\sqrt{n}} \right) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} . \end{aligned}$$

Man definiert:

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} , \quad (3.40)$$

wobei die Potenz von n den Index 5/2 erklärt. Dies gilt analog für

$$f_{3/2}(z) = z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{3/2}} . \quad (3.41)$$

Mit (3.40) ist das großkanonische Potential des idealen Fermi-Gases, aus dem alle weiteren thermodynamischen Größen ableitbar sind, bestimmt:

$$\beta \Omega(T, V, z) = -\frac{2S+1}{\lambda^3} V f_{5/2}(z) . \quad (3.42)$$

Damit folgt wegen $\Omega = -pV$ unmittelbar:

$$\beta p = \frac{2S+1}{\lambda^3(T)} f_{5/2}(z) . \quad (3.43)$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

Um schließlich zur *thermischen Zustandsgleichung* zu gelangen, muss auf der rechten Seite noch die Fugazität z durch die *Teilchendichte* $n = \langle \hat{N} \rangle / V$ ersetzt werden. Dabei hilft (2.80):

$$\langle \hat{N} \rangle = z \left(\frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_z \right)_{T,V} = V z \left(\frac{\partial}{\partial z} \beta p \right)_{T,V} .$$

Es ergibt sich mit (3.41):

$$n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} = \frac{2S+1}{\lambda^3(T)} f_{3/2}(z) . \quad (3.44)$$

Aus den beiden Gleichungen (3.43) und (3.44) lässt sich, zumindest im Prinzip, z eliminieren, und man erhält die **thermische Zustandsgleichung** des idealen Fermi-Gases.

Für die *kalorische Zustandsgleichung* benötigen wir die innere Energie. Eine mögliche Darstellung ist (3.28). In dem vorliegenden Fall ist es jedoch sinnvoller, noch einmal von (2.84) auszugehen:

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_\mu + \mu \langle \hat{N} \rangle .$$

Wir schreiben den zweiten Summanden mithilfe von (3.44) um:

$$\begin{aligned} \mu \langle \hat{N} \rangle &= \mu V \frac{2S+1}{\lambda^3} z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z) = V \frac{2S+1}{\lambda^3} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\lambda^3}{V(2S+1)} \ln \Xi_\mu \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_\mu + \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \ln \Xi_\mu = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_\mu + \frac{3}{2} p V . \end{aligned}$$

Damit folgt:

$$U = \frac{3}{2} k_B T V \frac{2S+1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} p V . \quad (3.45)$$

Ersetzen wir noch mithilfe von (3.44) z durch eine Funktion von T , V und $\langle \hat{N} \rangle$, so liegt die **kalorische Zustandsgleichung** des idealen Fermi-Gases vor. Der rechte Teil von (3.45), $U = 3/2 p V$, ist auch für das klassische ideale Gas gültig. Man beachte jedoch, dass die Beziehung (3.38) für die Ein-Teilchen-Energien vorausgesetzt wurde. Bei *relativistischen Fermionen* zum Beispiel muss (3.45) geändert werden (s. Aufgabe 3.2.10).

3.2.2 Klassischer Grenzfall

Wir wollen für den Grenzfall

$$z \ll 1 \quad (3.46)$$

die Zustandsgleichung des idealen Fermi-Gases explizit berechnen. An der *mittleren Besetzungszahl* (3.30),

$$\langle \hat{n}_r \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_r} + 1} \approx z e^{-\beta \epsilon_r} ,$$

die in diesem Fall in die klassische *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* übergeht, erkennt man, dass es sich bei (3.46) um den *klassischen Grenzfall* handeln muss (*nicht entartetes Fermi-Gas*).

In den Reihenentwicklungen (3.40), (3.41) können wir uns auf die beiden ersten Terme beschränken:

$$\begin{aligned} f_{5/2}(z) &\approx z - \frac{z^2}{2^{5/2}}, \\ f_{3/2}(z) &\approx z - \frac{z^2}{2^{3/2}}. \end{aligned}$$

Damit vereinfachen sich (3.43) und (3.44):

$$\begin{aligned} \beta p \lambda^3 &\approx (2S+1)z(1 - 2^{-5/2}z), \\ n\lambda^3 &\approx (2S+1)z(1 - 2^{-3/2}z). \end{aligned}$$

Auflösen der Gleichung für die Teilchendichte liefert in allereinfachster Näherung:

$$z^{(0)} \approx \frac{n\lambda^3}{2S+1}.$$

Daran wird klar, dass die Bedingung (3.46) mit

$$n\lambda^3 \ll 1 \quad (3.47)$$

gleichbedeutend ist. *Klassischer Grenzfall* liegt also bei **geringer Teilchendichte und kleiner de Broglie-Wellenlänge** vor. Kleines λ bedeutet wegen $\lambda \sim T^{-1/2}$ andererseits hohe Temperaturen. – Treiben wir die Approximation einen Schritt weiter ($(1-x)^{-1} \approx 1+x$; $x \ll 1$),

$$z^{(1)} \approx z^{(0)} (1 + 2^{-3/2}z^{(1)}) = z^{(0)} (1 - z^{(0)}2^{-3/2})^{-1} \approx z^{(0)} (1 + z^{(0)}2^{-3/2}),$$

und gehen damit in die Gleichung für den Druck,

$$\begin{aligned} \beta p \lambda^3 &\approx (2S+1) \left[z^{(0)} (1 + z^{(0)}2^{-3/2}) - 2^{-5/2}(z^{(0)})^2 \right] \\ &= n\lambda^3 \left(1 + 2^{-5/2} \frac{n\lambda^3}{2S+1} \right), \end{aligned}$$

so bleibt als thermische Zustandsgleichung:

$$pV = \langle \hat{N} \rangle k_B T \left(1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}(2S+1)} \right). \quad (3.48)$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

Der erste Term entspricht der Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases. Der zweite Summand liefert eine erste quantenmechanische Korrektur. Weitergehende Approximationen würden einer Entwicklung nach höheren Potenzen von $n\lambda^3$ folgen. – Analog lassen sich auch alle anderen thermodynamischen Funktionen durch die des klassischen idealen Gases mit kleinen *Quantenkorrekturen* ausdrücken.

3.2.3 Zustandsdichte, Fermi-Funktion

Wir haben im letzten Abschnitt den *klassischen Grenzfall* kleiner Teilchendichten und hoher Temperaturen behandelt. Für Anwendungen, insbesondere in der Festkörperphysik (Metallelektronen!), noch interessanter ist der entgegengesetzte Grenzfall des **entarteten Fermi-Gases**, mit dem wir uns nun beschäftigen wollen. Eine nützliche und wichtige Größe zu dessen Beschreibung ist die *Zustandsdichte* $D(E)$ (2.21), die wir deshalb zunächst explizit für das ideale Fermi-Gas ableiten wollen.

$D(E) dE$ ist die Anzahl der Zustände mit Energien zwischen E und $E + dE$, die wir mithilfe der Überlegungen zu (3.37) leicht abzählen können:

$$D(E) dE = \frac{2S+1}{\Delta k} \int_{E \leq \epsilon(\mathbf{k}) \leq E+dE} d^3k . \quad (3.49)$$

Integriert wird über eine Schale im k -Raum, die alle die Zustände enthält, deren Energiewerte zwischen E und $E + dE$ liegen. Für $\epsilon(\mathbf{k})$ benutzen wir die isotrope Energiebeziehung (3.38). Es bleibt deshalb die Spinentartung $(2S+1)$ zu berücksichtigen. Mit dem *Phasenvolumen*

$$\varphi(E) = \int_{\epsilon(\mathbf{k}) \leq E} d^3k$$

und der Beziehung $\Delta k = (2\pi)^3/V$ für das *Rastervolumen* kann (3.49) wie folgt geschrieben werden:

$$D(E) = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \varphi(E) .$$

Wegen der isotropen Energiebeziehung (3.38) stellt $\varphi(E)$ im k -Raum eine Kugel mit dem Volumen

$$\varphi(E) = \frac{4\pi}{3} k^3 \Big|_{\epsilon(\mathbf{k})=E} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

dar. Damit gilt für die

Zustandsdichte der idealen Quantengase:

$$D(E) = \begin{cases} d\sqrt{E}, & \text{falls } E \geq 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.50)$$

$$d = (2S+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (3.51)$$

Wir haben bisher keine spezifischen Eigenschaften des Fermi-Gases einbringen müssen. (3.50) gilt deshalb auch für Bose-Systeme, falls deren Ein-Teilchen-Energien (3.38) entsprechen. Typisch ist die \sqrt{E} -Abhängigkeit der Zustandsdichte.

$D(E)$ gibt Auskunft über die Dichte der zur Verfügung stehenden Energiezustände. Die nächste Information, die wir offensichtlich benötigen, ist die, mit welcher Wahrscheinlichkeit diese Zustände bei der Temperatur T tatsächlich besetzt sind. Das haben wir aber mit (3.30) bereits berechnet. Die mittlere Besetzungsanzahl $\langle \hat{n}_r \rangle$ ist eine Zahl zwischen 0 und 1, die durch die **Fermi-Dirac-Funktion**

$$f_-(E) = [e^{\beta(E-\mu)} + 1]^{-1} \quad (3.52)$$

gegeben ist:

$$\langle \hat{n}_r \rangle = f_-(E = \epsilon_r).$$

(Man nennt $f_-(E)$ bisweilen auch kürzer *Fermi-Funktion*.) Damit ist

$D(E)f_-(E)$: Dichte der bei der Temperatur T **besetzten** Zustände.

Für die innere Energie U und die Teilchenzahl $\langle \hat{N} \rangle$ des idealen Fermi-Gases sind somit die folgenden Integrale zu berechnen:

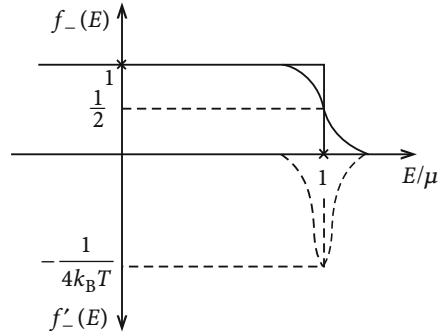
$$\langle \hat{N} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_-(E) D(E), \quad (3.53)$$

$$U = \int_{-\infty}^{+\infty} dE E f_-(E) D(E). \quad (3.54)$$

Bevor wir diese auswerten, wollen wir uns die *Fermi-Dirac-Funktion* $f_-(E)$ noch etwas genauer anschauen. Wenn $f_-(E)$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass ein Zustand der

3.2 Ideales Fermi-Gas

Abb. 3.1 Fermi-Funktion als mittlere Besetzungszahl des idealen Fermi-Gases



Energie E bei der Temperatur T **besetzt** ist, dann stellt $(1 - f_-(E))$ offensichtlich die Wahrscheinlichkeit dafür dar, dass eben dieser Zustand **unbesetzt** ist. Wegen

$$f_-(\mu + \Delta) = \frac{1}{e^{\beta\Delta} + 1} = 1 - \frac{e^{\beta\Delta}}{e^{\beta\Delta} + 1} = 1 - \frac{1}{e^{-\beta\Delta} + 1} = 1 - f_-(\mu - \Delta) \quad (3.55)$$

ist der Zustand mit der Energie $E = \mu + \Delta$ mit derselben Wahrscheinlichkeit besetzt, wie der mit $E = \mu - \Delta$ unbesetzt. Insbesondere gilt für **alle** Temperaturen:

$$f_-(E = \mu) = \frac{1}{2}. \quad (3.56)$$

Das chemische Potential μ selbst ist temperaturabhängig (s. Abschn. 3.2.5). – Bei $T = 0$ ist $f_-(E)$ eine *Stufenfunktion*:

$$f_-^{T=0}(E) = \Theta(\mu(T=0) - E). \quad (3.57)$$

Man bezeichnet

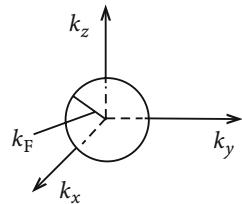
$$\mu(T=0) = E_F \quad (3.58)$$

als **Fermi-Energie**. Bei endlichen Temperaturen ($T > 0$) *weicht* die Fermi-Dirac-Funktion an der *Fermi-Kante* in einer Breite von etwa $4k_B T$ *auf*, wie man sich mit

$$f'_-(E) = \frac{d}{dE} f_-(E) = -\frac{\beta e^{\beta(E-\mu)}}{\left[e^{\beta(E-\mu)} + 1\right]^2} \xrightarrow{E \rightarrow \mu} -\frac{1}{4k_B T} \quad (3.59)$$

leicht klar macht. Dieses *Aufweichen* der Fermi-Dirac-Funktion ist für viele elektronische Festkörpereigenschaften von ganz ausschlaggebender Bedeutung, was wir in den folgenden Kapiteln noch an einigen einfachen Beispielen demonstrieren werden. – Eine *Abschätzung*

Abb. 3.2 Fermi-Kugel im Raum der Wellenzahlen mit dem Radius k_F (Fermi-Wellenvektor)



für Metallelektronen ($S = 1/2$),

$$\begin{aligned} E_F &= 1 \dots 10 \text{ eV}, \\ k_B T [\text{eV}] &= \frac{T [\text{K}]}{11605}; \quad T_z = 300 \text{ K} \\ \implies \frac{k_B T_z}{E_F} &\lesssim \frac{1}{40}; \quad (z \gg 1), \end{aligned} \quad (3.60)$$

zeigt, dass bei *normalen* Temperaturen nur ein sehr kleiner Bereich um die Fermi-Kante herum *aufgeweicht* sein wird. Außerhalb dieser Schicht ist

$$\frac{d}{dE} f_-(E) \approx -\beta e^{-\beta |E-\mu|} \approx 0.$$

Der *physikalische Hintergrund* für das Verhalten der Fermi-Funktion ist recht einfach zu verstehen. Wegen des Pauli-Prinzips können nie zwei Fermionen denselben Zustand besetzen. Im Grundzustand des Systems ($T = 0$) füllen die Teilchen die untersten Energieniveaus bis zu einer maximalen Energie E_F auf. Setzen wir weiterhin die isotrope Ein-Teilchen-Energiebeziehung (3.38) voraus, so bedeutet das, dass im k -Raum alle Zustände innerhalb einer Kugel (**Fermi-Kugel**) mit dem Radius k_F (**Fermi-Wellenvektor**) mit jeweils $2S + 1$ Fermionen besetzt sind, die sich durch die Spinquantenzahl m_S unterscheiden. Die Größen k_F und E_F hängen offenbar von der Teilchenzahl $N = \langle \hat{N} \rangle$ ab und lassen sich leicht bestimmen, wenn man N als fest vorgegeben ansieht:

$$N \stackrel{!}{=} \frac{1}{\Delta k} \frac{4\pi}{3} k_F^3 (2S + 1) = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3 (2S + 1).$$

Mit der *Teilchendichte* $n = \langle \hat{N} \rangle / V = N / V$ ergibt sich:

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S + 1} n \right)^{1/3}, \quad (3.61)$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2S + 1} n \right)^{2/3}. \quad (3.62)$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

Man berechnet ferner als *mittlere Energie pro Fermion* bei $T = 0$ (s. Aufgabe 3.2.3):

$$\epsilon = \frac{1}{N} U(T=0) = \frac{3}{5} E_F . \quad (3.63)$$

Für Vergleichszwecke ist bisweilen noch die Definition einer *Fermi-Temperatur* T_F ,

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} , \quad (3.64)$$

ganz sinnvoll. Die folgende Tabelle enthält einige typische Zahlenwerte für Leitungselektronen der einfachen Metalle:

Tab. 3.1 Zahlenwerte einiger elektronischer Kenngrößen einfacher Metalle

	$n [\text{cm}^{-3}]$	$k_F [\text{cm}^{-1}]$	$E_F [\text{eV}]$	$T_F [\text{K}]$
Li	$4,6 \cdot 10^{22}$	$1,10 \cdot 10^8$	4,7	$5,5 \cdot 10^4$
Na	$2,5 \cdot 10^{22}$	$0,90 \cdot 10^8$	3,1	$3,7 \cdot 10^4$
K	$1,34 \cdot 10^{22}$	$0,73 \cdot 10^8$	2,1	$2,4 \cdot 10^4$
Cn	$8,50 \cdot 10^{22}$	$1,35 \cdot 10^8$	7,0	$8,2 \cdot 10^4$
Ag	$5,76 \cdot 10^{22}$	$1,19 \cdot 10^8$	5,5	$6,4 \cdot 10^4$
Au	$5,90 \cdot 10^{22}$	$1,20 \cdot 10^8$	5,5	$6,4 \cdot 10^4$

Bei endlichen Temperaturen werden die Fermionen versuchen, die thermische Energie zur Anregung in höhere Niveaus zu benutzen. Das wird wegen des Pauli-Prinzips allerdings nur denjenigen gelingen, die einen energetischen Abstand von der Fermi-Kante E_F haben, der höchstens von der Größenordnung $k_B T$ ist. Den anderen stehen keine freien Zustände zur Verfügung, die sie mit der thermischen Energie erreichen könnten. Das erklärt das *Aufweichen* der Fermi-Funktion in einer *dünnen* Schicht um E_F herum.

3.2.4 Sommerfeld-Entwicklung

Bei der Auswertung der thermodynamischen Eigenschaften des *idealen Fermi-Gases* werden wir immer wieder Integralen vom Typ (3.53) für $\langle \hat{N} \rangle$ oder (3.54) für U begegnen. Dabei macht die Fermi-Dirac-Funktion $f_-(E)$, die im Wesentlichen die Temperaturabhängigkeiten bestimmt, gewisse Schwierigkeiten. Für den *klassischen Grenzfall* ($z \ll 1$) konnten wir die exakten Reihenentwicklungen des Abschnitts 3.2.1 nach wenigen Termen abbrechen und erhielten damit die Ergebnisse des Abschnitts 3.2.2. Das geht beim *entarteten Fermi-Gas* ($z \gg 1$) nicht mehr. Die zu lösenden Integrale haben sämtlich die Struktur:

$$I(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE g(E) f_-(E) . \quad (3.65)$$

Dabei ist $f_-(E)$ die Fermi-Dirac-Funktion, die dafür sorgt, dass dieses Integral von seinem $T = 0$ -Wert,

$$I(T=0) = \int_{-\infty}^{E_F} dE g(E), \quad (3.66)$$

durch einen Beitrag abweicht, der ausschließlich durch das Verhalten der Funktion $g(E)$ in der einzigen $k_B T$ breiten *Fermi-Schicht* um $E = \mu$ herum bestimmt ist. Verhält sich $g(E)$ dort *gutartig*, so werden Reihenentwicklungen vielversprechend. Eine außerordentlich nützliche Entwicklung, weil für die interessierenden Systeme rasch konvergierend, wollen wir in diesem Kapitel als *Einschub* diskutieren. Sie wird uns in den folgenden Abschnitten bei der Untersuchung der *Thermodynamik* des Fermi-Gases von großem Nutzen sein. Wir wollen für die Funktion $g(E)$ drei Voraussetzungen vereinbaren:

1. $g(E) \xrightarrow[E \rightarrow -\infty]{} 0$,
2. $g(E)$ bleibt für $E \rightarrow +\infty$ endlich oder divergiert höchstens wie eine Potenz von E !
3. $g(E)$ ist regulär in der *Fermi-Schicht*.

Wir definieren

$$p(E) = \int_{-\infty}^E dx g(x) \implies g(E) = \frac{d}{dE} p(E)$$

und erhalten dann mit partieller Integration:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE g(E) f_-(E) = p(E) f_-(E) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} dE p(E) \frac{\partial f_-(E)}{\partial E}.$$

Der ausintegrierte Anteil verschwindet, da für $E \rightarrow +\infty$ $f_-(E)$ schneller verschwindet als jede Potenz von E divergiert. An der unteren Grenze sind $f_-(E) = 1$ und $p(E) = 0$. Es bleibt also als Zwischenergebnis für das Integral in (3.65):

$$I(T) = - \int_{-\infty}^{+\infty} dE p(E) \frac{\partial f_-(E)}{\partial E}. \quad (3.67)$$

Wir wissen, dass die Ableitung der Fermi-Dirac-Funktion nur in der schmalen *Fermi-Schicht* merklich von Null verschieden ist. Wir setzen deshalb die Taylor-Entwicklung von $p(E)$ um $E = \mu$,

$$p(E) = p(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E - \mu)^n}{n!} \left(\frac{d^n}{dE^n} p(E) \right)_{E=\mu},$$

in (3.67) ein. Der erste Summand liefert zu $I(T)$ den folgenden Beitrag:

$$I_0(T, \mu) = -p(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{\partial f_-(E)}{\partial E} = p(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} dx g(x).$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

Aus der obigen Summe tragen zu (3.67) nur die geraden Potenzen von $(E - \mu)$ bei, da

$$\frac{\partial f_-(E)}{\partial E} = -\beta \frac{e^{\beta(E-\mu)}}{\left[e^{\beta(E-\mu)} + 1\right]^2} = \frac{-\beta}{4 \cosh^2((1/2)\beta(E-\mu))}$$

eine gerade Funktion von $(E - \mu)$ ist:

$$I(T) = I_0(T, \mu) + \beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} \left(\frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} g(E) \right)_{E=\mu} I_{2n}(T, \mu). \quad (3.68)$$

Dabei haben wir abkürzend definiert:

$$I_{2n}(T, \mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE (E - \mu)^{2n} \frac{e^{\beta(E-\mu)}}{\left[e^{\beta(E-\mu)} + 1\right]^2}. \quad (3.69)$$

Dies lässt sich weiter auswerten:

$$\begin{aligned} I_{2n}(T, \mu) &= \frac{1}{\beta^{2n+1}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{2n} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{-2}{\beta^{2n+1}} \left(\frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{e^{\alpha x} + 1} \right)_{\alpha=1} \\ &= \frac{-2}{\beta^{2n+1}} \left(\frac{d}{d\alpha} \alpha^{-2n} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1} \right)_{\alpha=1} = \frac{4n}{\beta^{2n+1}} \left(\int_0^{\infty} dy \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1} \right). \end{aligned}$$

Das Integral in der Klammer ist ein in der mathematischen Physik wohlbekanntes Standardintegral (z. B. M. Abramowitz, I. A. Stegun: *Handbook of Mathematical Functions*, S. 807, Dover, New York, 1972). Es ist wesentlicher Bestandteil der *Riemannschen ζ-Funktion*:

$$\zeta(n) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^n} = \frac{1}{(1 - 2^{1-n})\Gamma(n)} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{n-1}}{e^y + 1}, \quad (3.70)$$

die tabelliert vorliegt:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}; \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}; \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}; \quad \dots \quad (3.71)$$

$\Gamma(n)$ ist die *Gamma-Funktion* mit $\Gamma(n) = (n-1)!$, wenn n eine natürliche Zahl ist. Es bleibt somit für das Integral (3.69):

$$I_{2n}(T, \mu) = 2(1 - 2^{1-2n})\beta^{-(2n+1)}(2n)!\zeta(2n).$$

Setzen wir dies in (3.68) ein, so ist das Integral (3.65) dargestellt durch seine

Sommerfeld-Entwicklung:

$$I(T) = \int_{-\infty}^{\mu} dE g(E) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (1 - 2^{1-2n}) \zeta(2n) (k_B T)^{2n} \left[\frac{d^{2n-1} g(E)}{dE^{2n-1}} \right]_{E=\mu}. \quad (3.72)$$

Das sieht allerdings sehr kompliziert aus. Der wahre Wert dieser Entwicklung macht sich deshalb vor allem bei solchen Funktionen $g(E)$ bemerkbar, für die sich

$$\left. \frac{d^n}{dE^n} g(E) \right|_{E=\mu} \approx \frac{g(\mu)}{\mu^n}$$

abschätzen lässt. Dazu zählt zum Beispiel die wichtige Zustandsdichte $D(E)$ des idealen, entarteten Fermi-Gases. In solchen Fällen konvergiert die Entwicklung außerordentlich rasch, da das Verhältnis aufeinander folgender Reihenglieder von der Größenordnung $(k_B T / \mu)^2$ ist. Für das wichtige Anwendungsbeispiel der Leitungselektronen einfacher Metalle (s. Tab. 3.1) ist das Verhältnis bei Raumtemperatur etwa 10^{-4} ! In den meisten Fällen von Interesse kommt man deshalb bereits mit den ersten Summanden aus der Entwicklung (3.72) aus:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dE g(E) f_-(E) &= \int_{-\infty}^{\mu} dE g(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) \\ &\quad + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 g'''(\mu) + \dots \end{aligned} \quad (3.73)$$

Mit dieser nützlichen Formel werden wir im nächsten Abschnitt Aussagen über die thermodynamischen Eigenschaften des idealen Fermi-Gases ableiten können.

3.2.5 Thermodynamische Eigenschaften

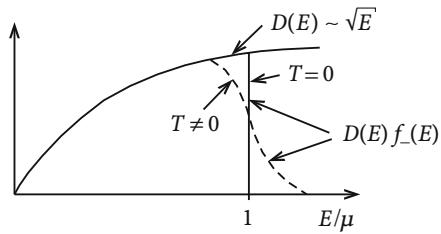
Wir setzen für das Folgende ein ideales Fermi-Gas mit **fester** Teilchenzahl $\langle \hat{N} \rangle \equiv N$ voraus. Mit dieser wollen wir zunächst die Temperaturabhängigkeit des **chemischen Potentials** μ untersuchen. Nach Formel (3.53) ist N durch das Integral über die Dichte der besetzten Zustände

$$D(E) f_-(E)$$

bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit dieses Integrals kann natürlich nur von formaler Art sein. Die Fermionenzahl ist für alle Temperaturen dieselbe. Die Zustandsdichte $D(E)$ (3.50) erfüllt alle Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der *Sommerfeld-Entwicklung*.

3.2 Ideales Fermi-Gas

Abb. 3.3 Zustandsdichte $D(E)$ und Dichte der besetzten Zustände $D(E)f_-(E)$ des idealen Fermi-Gases als Funktion der reduzierten Energie E/μ



Nach (3.73) gilt somit:

$$N \approx \int_{-\infty}^{\mu} dE D(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) + \dots$$

Im Fall des *entarteten* Fermi-Gases können wir die Entwicklung für alle *vernünftigen* Temperaturen bereits nach dem ersten Korrekturterm abbrechen. Wir setzen $D(E)$ nach (3.50) ein, wobei es sich allerdings empfiehlt, für die Konstante d statt (3.51) den äquivalenten Ausdruck (Aufgabe 3.2.3 Teil 4)

$$d = \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \quad (3.74)$$

zu verwenden. N kürzt sich dann nämlich heraus:

$$1 \approx \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right].$$

Der zweite Summand ist in typischen Fällen von der Größenordnung 10^{-4} . Mit $(1+x)^{n/m} \approx 1 + \frac{n}{m}x$, falls $x \ll 1$, erhalten wir deshalb:

$$\mu(T) \approx E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (3.75)$$

Unter normalen Bedingungen ist in *entarteten* Fermi-Gasen die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials also praktisch vernachlässigbar. $\mu(T)$ wird in der Regel durch die *Fermi-Energie* E_F gut approximiert, nimmt lediglich geringfügig mit steigender Temperatur ab.

Als Nächstes berechnen wir die innere Energie des idealen Fermi-Gases, für die mit (3.54) und (3.73) auszuwerten ist:

$$\begin{aligned} U(T) &\approx \int_0^\mu dE ED(E) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 (\mu D'(\mu) + D(\mu)) \\ &= \frac{2}{5}d\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}(k_B T)^2 d\mu^{1/2} \\ &= d\frac{2}{5}E_F^{5/2} \left[\left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{1/2} \right]. \end{aligned}$$

Vor der Klammer steht der $T = 0$ -Wert der inneren Energie:

$$d\frac{2}{5}E_F^{5/2} \stackrel{(3.74)}{=} N\frac{3}{5}E_F \stackrel{(3.63)}{=} U(T = 0).$$

Ferner können wir mit (3.75) abschätzen:

$$\left(\frac{\mu}{E_F}\right)^n \approx 1 - n\frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2.$$

Die innere Energie des idealen Fermi-Gases ändert sich also wie folgt mit der Temperatur:

$$U(T) \approx U(0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \right]. \quad (3.76)$$

Zu den wichtigsten Erfolgen der *frühen* Quantenstatistik gehört das aus (3.76) leicht ableitbare Ergebnis zum Temperaturverhalten der **Wärmekapazität**. Der klassischen Metallphysik war völlig unverständlich, wieso Elektronen ($S = 1/2$ -Fermionen) zwar an der elektrischen Leitung teilnehmen, als ob sie quasifrei beweglich wären, aber andererseits so gut wie nichts zur Wärmekapazität beitragen. Klassisch sollten nach dem *Gleichverteilungssatz* (1.113) N quasifreie Elektronen eine innere Energie von $(3/2)Nk_B T$ aufweisen. Dies bedeutet:

$$C_V^{\text{kl}} \approx \frac{3}{2}Nk_B \quad (\text{Dulong-Petit}).$$

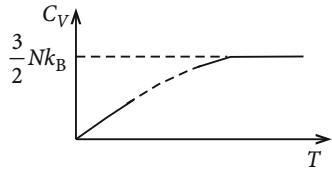
Wir wissen, dass dieses Ergebnis für $T \rightarrow \infty$ korrekt ist; für moderate und tiefe Temperaturen wird hingegen

$$C_V \leq 10^{-2} C_V^{\text{kl}}; \quad C_V = C_V(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

beobachtet. Die Erklärung liefert das **Pauli-Prinzip**, demzufolge beim Aufheizen des Metalls von $T = 0$ auf $T > 0$ entgegen der klassischen Annahme nur wenige Elektronen tatsächlich die thermische Energie $k_B T$ aufnehmen können. Nur für die Elektronen der dünnen *Fermi-Schicht* liegen freie Zustände *in Reichweite*, in die sie bei thermischer

3.2 Ideales Fermi-Gas

Abb. 3.4 Temperaturverhalten der Wärmekapazität eines idealen Fermi-Gases



Energieaufnahme wechseln können. Die Anzahl dieser Elektronen kann man zu etwa $N(k_B T/E_F)$ abschätzen. Die innere Energie des Fermi-Gases ändert sich also ungefähr um $\Delta U(T) = N(k_B T/E_F) k_B T$. Damit lässt sich die Wärmekapazität mit $C_V \approx (Nk_B^2/E_F)T$ angeben. Diese Abschätzung ist gar nicht so schlecht, wie man erkennt, wenn man (3.76) nach der Temperatur ableitet:

$$C_V = \gamma T , \quad (3.77)$$

$$\gamma = \frac{a}{E_F} = b D(E_F) , \quad (3.78)$$

$$a = \frac{1}{2} N \pi^2 k_B^2 ; \quad b = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 . \quad (3.79)$$

Die Quantenstatistik ist also insbesondere in der Lage, die experimentell beobachtete lineare Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität zu reproduzieren und zu erklären. Das ideale Fermi-Gas erfüllt damit auch den Dritten Hauptsatz der Thermodynamik. Beim Vergleich mit der *klassischen Erwartung*

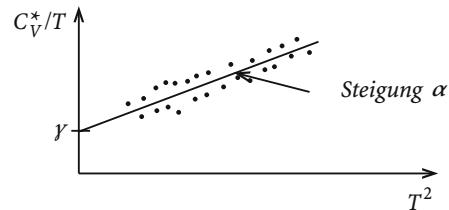
$$\frac{C_V}{C_V^{\text{kl}}} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)$$

ergibt sich für Metalle bei Raumtemperatur in der Tat die Größenordnung 10^{-2} . In einem realen metallischen Festkörper tragen neben den Elektronen auch die *Phonenen* des Kristallgitters zur Wärmekapazität bei. Phononen sind Bosonen. Wir werden uns mit ihnen deshalb in Abschn. 3.3 befassen. Bei tiefen Temperaturen liefern sie einen T^3 -Beitrag (*Debye'sches T^3 -Gesetz*, Aufgabe 2.3.12) zu C_V . Es gilt dann für einen metallischen Festkörper bei hinreichend tiefen Temperaturen in guter Näherung:

$$C_V^* = \gamma T + \alpha T^3 . \quad (3.80)$$

Trägt man die experimentellen Wärmekapazitätswerte in der Form C_V^*/T als Funktion von T^2 auf, so ergibt sich, zumindest für die einfachen Metalle, eine Gerade, deren Achsenabschnitt gleich dem *elektronischen* γ und deren Steigung gleich dem *phononischen* α ist. Die Tabelle enthält einige typische Messwerte und den Vergleich mit dem theoretischen Wert (3.78). Abweichungen sind natürlich den nicht berücksichtigten Elektron-Elektron- und Elektron-Ion-Wechselwirkungen zuzuschreiben.

Abb. 3.5 Tieftemperaturverhalten der Wärmekapazität eines metallischen Festkörpers unter Einschluss des Phononenbeitrags



Mit (3.45) haben wir die für das ideale Fermi-Gas exakte Beziehung

$$U = \frac{3}{2} pV$$

abgeleitet. Da wir U kennen, (3.76), können wir nun explizit die **thermische Zustandsgleichung** angeben:

$$pV = \frac{2}{5} NE_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (3.81)$$

pV ist also nur sehr schwach temperaturabhängig, da die Fermionen wegen des Pauli-Prinzips nur sehr träge auf Temperaturvariationen reagieren. Das Pauli-Prinzip ist auch die alleinige Ursache dafür, dass das Fermi-Gas im Gegensatz zum klassischen idealen Gas einen **Nullpunktsdruck** aufweist:

$$p(T=0) = \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F \stackrel{(3.62)}{=} \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (3.82)$$

Das Pauli-Prinzip *erlaubt* nur $(2S+1)$ Teilchen den Impuls $\mathbf{p} = 0$. Alle anderen Fermionen haben auch bei $T = 0$ endliche Impulse und sorgen damit für den Druck (3.82). Dieser ist durchaus beträchtlich, wie die Zahlenwerte aus Aufgabe 3.2.3, Teil 4 belegen. Denken wir an die Elektronen eines metallischen Festkörpers, so muss dieser Druck offenbar von der hier vernachlässigten Anziehungskraft der positiv geladenen Ionen kompensiert werden, damit die Elektronen den Festkörper nicht verlassen.

Tab. 3.3 Vergleich experimenteller Daten für den Koeffizienten γ des elektronischen Beitrags zur Wärmekapazität einiger einfacher Metalle mit dem entsprechenden Wert für das ideale Fermi-Gas

	γ [mJ mol ⁻¹ K ⁻²]	$\gamma_{\text{ex}}/\gamma$
Na	1,38	1,22
K	2,08	1,23
Cu	0,695	1,38
Ag	0,646	1,01
Au	0,729	1,09

3.2 Ideales Fermi-Gas

Berechnen wir zum Schluss noch die **Entropie** des idealen Fermi-Gases. Wir benutzen dazu die thermodynamische Relation (1.155):

$$\begin{aligned} S(T, V, \mu) &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = \left(\frac{\partial}{\partial T} k_B T \ln \Xi_\mu(T, V)\right)_{V, \mu} \\ &\stackrel{(3.22)}{=} \left(\frac{\partial}{\partial T} k_B T \sum_r \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)})\right)_{V, \mu} \\ &= k_B \sum_r \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}) + \frac{1}{T} \sum_r \frac{e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} (\epsilon_r - \mu) . \end{aligned}$$

Wir können die einzelnen Terme durch die mittleren Besetzungszahlen $\langle \hat{n}_r \rangle$ ausdrücken:

$$\begin{aligned} \frac{e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} &= \langle \hat{n}_r \rangle , \\ \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} &= 1 - \langle \hat{n}_r \rangle , \\ -\beta(\epsilon_r - \mu) &= \ln \langle \hat{n}_r \rangle - \ln(1 - \langle \hat{n}_r \rangle) . \end{aligned}$$

Damit bleibt als Entropie:

$$\begin{aligned} S(T, V, \mu) &= -k_B \sum_r \ln(1 - \langle \hat{n}_r \rangle) - k_B \sum_r \langle \hat{n}_r \rangle (\ln \langle \hat{n}_r \rangle - \ln(1 - \langle \hat{n}_r \rangle)) \\ &= -k_B \sum_r \left[(1 - \langle \hat{n}_r \rangle) \ln(1 - \langle \hat{n}_r \rangle) + \langle \hat{n}_r \rangle \ln \langle \hat{n}_r \rangle \right] . \end{aligned} \quad (3.83)$$

Da $(1 - \langle \hat{n}_r \rangle)$ die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, dass der entsprechende Ein-Teilchen-Zustand unbesetzt ist, gibt der erste Summand den Beitrag der *Löcher*, der zweite den der *Teilchen* zur Entropie an. Untersuchen wir schließlich noch das Verhalten für $T \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \epsilon_r > E_F: \langle \hat{n}_r \rangle &\xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 ; & \ln(1 - \langle \hat{n}_r \rangle) &\xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 , \\ \epsilon_r < E_F: \langle \hat{n}_r \rangle &\xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 1 ; & \ln \langle \hat{n}_r \rangle &\xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 . \end{aligned}$$

Insgesamt ergibt sich also, wie vom Dritten Hauptsatz gefordert:

$$S \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 .$$

3.2.6 Spinparamagnetismus

Die idealen Quantengase sind durch fehlende Wechselwirkungen der Teilchen untereinander gekennzeichnet. Sie können jedoch eventuell durch äußere (magnetische, elektrische)

Felder beeinflusst sein. Wir wollen in diesem und den folgenden Kapiteln einige Effekte untersuchen, die durch *Einschalten* eines Magnetfeldes in einem idealen Fermi-Gas hervorgerufen werden. Experimentell überprüfbar sind diese an den quasifreien Leitungselektronen ($S = 1/2$) der Metalle. Von diesen wissen wir aus der *relativistischen Dirac-Theorie* (Abschn. 5.3, Bd. 5 Teil 2), dass sie ein mit ihrem Spin S verknüpftes, permanentes magnetisches Moment μ_S besitzen ((5.240), Bd. 5 Teil 2):

$$\mu_S = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} S; \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}.$$

Dieses wechselwirkt mit dem äußeren Feld \mathbf{B}_0 , das wir als homogen annehmen wollen:

$$\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z.$$

(Wir bezeichnen magnetische Momente von Einzelteilchen mit μ , die von Teilchensystemen mit \mathbf{m} .) Im Hamilton-Operator erscheint ein Zusatzterm der Form ((5.239), Bd. 5 Teil 2):

$$H_m = - \sum_{i=1}^N \mu_S^{(i)} \mathbf{B}_0 = +2 \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 \sum_{i=1}^N S_i^z.$$

In zweiter Quantisierung lautet dann der gesamte Hamilton-Operator des idealen Fermi-Gases, wenn wir die Kopplung des Magnetfeldes an die Bahnbewegung der Elektronen (Abschn. 3.2.7) hier zunächst unberücksichtigt lassen:

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\epsilon(\mathbf{k}) + z_\sigma \mu_B B_0) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} \quad (3.84)$$

$$(z_\uparrow = +1, z_\downarrow = -1).$$

Die Ein-Teilchen-Energien der Elektronen mit einem Moment parallel zum Feld werden um $\mu_B B$ abgesenkt, die der Elektronen mit antiparallelem Moment nehmen um denselben Betrag zu. Beachten Sie, dass magnetisches Moment und Spin des Elektrons **entgegengesetzt** orientiert sind. Das wird in der Literatur häufig nicht berücksichtigt. Man findet deshalb bisweilen in der Klammer in (3.84) auch ein Minuszeichen. Das ist für die folgenden Aussagen ohne Bedeutung, streng korrekt ist allerdings nur die Darstellung (3.84).

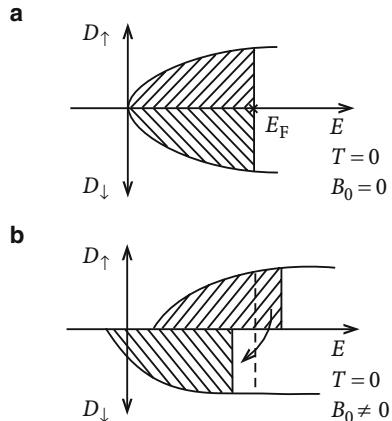
Unter **Paramagnetismus** versteht man die Reaktion von permanenten magnetischen Momenten auf ein äußeres Magnetfeld

$$\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$$

(\mathbf{B}_0 : magnetische Induktion des Vakuums, \mathbf{H} : Magnetfeld, μ_0 : Permeabilität des Vakuums). Den Paramagnetismus der Leitungselektronen eines Metalls (*Elektronengas*) wollen wir nun untersuchen. Bei abgeschaltetem Feld werden die Richtungen der magnetischen

3.2 Ideales Fermi-Gas

Abb. 3.6 Spinaufgelöste Zustandsdichte des idealen Fermi-Gases als Funktion der Energie bei abgeschaltetem Magnetfeld (**a**) bzw. im homogenen Magnetfeld (**b**). Schraffierte Bereiche kennzeichnen die bei $T = 0\text{ K}$ besetzten Zustände



Momente statistisch verteilt sein, sodass die *Gesamtmagnetisierung* M (magnetisches Gesamtmoment pro Volumen) Null ist.

Im Feld $B_0 \neq 0$ versuchen sich die magnetischen Momente parallel zu diesem zu orientieren, da dadurch die innere Energie $U = \langle \hat{H} \rangle$ abnimmt. Dem steht die Unordnungstendenz der Entropie entgegen. Die sich bei der Temperatur T einstellende Gesamtmagnetisierung entspricht deshalb einem *optimalen Kompromiss*, der die *freie Energie* $F = U - TS$ minimiert. Von der **Suszeptibilität**

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (3.85)$$

sollte man also erwarten, dass sie positiv und stark temperaturabhängig ist. Die lange Zeit unerklärliche experimentelle Beobachtung bestätigt diese Erwartung jedoch nicht. Verglichen mit der Suszeptibilität lokalisierter Momente (*Langevin-Paramagnetismus*) ist die der Leitungselektronen sehr klein und praktisch temperaturunabhängig. Neben der bereits erwähnten Deutung des linearen Tieftemperaturverhaltens der Wärmekapazität bestand ein weiterer großer Erfolg der *frühen* Quantenstatistik darin, dieses Verhalten der Suszeptibilität erklären zu können. Die Ursache ist wiederum das *Pauli-Prinzip*. Man spricht deshalb auch von **Pauli-Paramagnetismus**. Wir wollen zunächst mit ein paar einfachen Überlegungen das physikalisch Wesentliche herausarbeiten. Eine strengere, mathematisch allerdings auch viel aufwändigere Ableitung wird dann in den nächsten Kapiteln folgen.

Wir zerlegen die Zustandsdichte $D(E)$ der Leitungselektronen in zwei *Spinanteile*:

$$D(E) = D_\uparrow(E) + D_\downarrow(E), \quad (3.86)$$

D_\uparrow für Elektronen mit feldparallelem Spin ($m_S = +1/2$), D_\downarrow für solche mit antiparallelem Spin ($m_S = -1/2$). Bei abgeschaltetem Feld, $B_0 = 0$, fallen die beiden Anteile natürlich zu-

sammen,

$$D_{\uparrow}(E) = D_{\downarrow}(E) = \frac{1}{2}D(E),$$

sodass das System gleich viele \uparrow - wie \downarrow -Elektronen enthält. Das resultierende magnetische Gesamtmoment,

$$m = \mu_B(N_{\downarrow} - N_{\uparrow}), \quad (3.87)$$

ist somit gleich Null. – Bei eingeschaltetem Feld ändern sich die Ein-Teilchen-Energien,

$$\epsilon(\mathbf{k}) \implies \eta_{\sigma}(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) + z_{\sigma}\mu_B B_0, \quad (3.88)$$

werden insbesondere spinabhängig. Die Zustandsdichten D_{\uparrow} und D_{\downarrow} sind starr gegeneinander verschoben (Aufgabe 3.2.12):

$$D_{\sigma}(E) = \frac{1}{2}D(E - z_{\sigma}\mu_B B_0). \quad (3.89)$$

Zum Aufbau eines **gemeinsamen** chemischen Potentials μ werden \uparrow -Elektronen *überfließen*. Für $B_0 \neq 0$ erwarten wir demnach $N_{\downarrow} > N_{\uparrow}$ und damit ein von Null verschiedenes Gesamtmoment m . Es gilt also, die Elektronenzahlen $N_{\uparrow, \downarrow}$ zu bestimmen:

$$\begin{aligned} N_{\sigma} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_{-}(E) D_{\sigma}(E) = \frac{1}{2} \int_{z_{\sigma}\mu_B B_0}^{+\infty} dE f_{-}(E) D(E - z_{\sigma}\mu_B B_0) \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dy f_{-}(y + z_{\sigma}\mu_B B_0) D(y). \end{aligned}$$

Wir setzen ein *entartetes* Elektronengas voraus und können deshalb annehmen, dass überall dort, wo die Fermi-Funktion f_{-} deutlich von ihren konstanten Werten 0 bzw. 1 abweicht, $\mu_B B_0$ sehr klein gegenüber y sein wird. Man beachte hierzu, dass

$$\mu_B = 0,579 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{T} \quad (3.90)$$

ist. Starke Magnetfelder liegen in der Größenordnung von 10 Tesla, d. h. $\mu_B B_0$ wird kaum größer als 10^{-2} bis 10^{-3} eV sein. – Wir können also eine Taylor-Entwicklung von $f_{-}(y + z_{\sigma}\mu_B B_0)$ um $f_{-}(y)$ getrost nach dem linearen Term abbrechen:

$$N_{\sigma} \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dy \left(f_{-}(y) + z_{\sigma}\mu_B B_0 \frac{\partial f_{-}}{\partial y} \right) D(y).$$

Damit berechnet sich die Magnetisierung zu

$$M = \frac{\mu_B}{V} (N_{\downarrow} - N_{\uparrow}) = -\frac{\mu_B^2}{V} B_0 \int_0^{\infty} dy \frac{\partial f_{-}}{\partial y} D(y),$$

und für die *Pauli-Suszeptibilität* χ_p folgt:

$$\chi_p = -\frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \int_0^\infty dy \frac{\partial f_-}{\partial y} D(y) . \quad (3.91)$$

Das bringen wir durch partielle Integration, wobei der ausintegrierte Teil verschwindet, in eine Form,

$$\chi_p = \frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \int_0^\infty dy f_-(y) D'(y) ,$$

die die Anwendung der *Sommerfeld-Entwicklung* (3.73) gestattet:

$$\begin{aligned} \chi_p(T) &\approx \frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \left[\int_0^\mu dy D'(y) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\mu) \right] \\ &= \frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 d \left[\sqrt{\mu} - \frac{\pi^2}{24} (k_B T)^2 \mu^{-3/2} \right] . \end{aligned}$$

Wir benutzen schließlich noch (3.74) und (3.75):

$$\begin{aligned} \sqrt{\mu} &\approx \sqrt{E_F} \left(1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right) \\ \chi_p(T) &= \frac{3}{2} \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu_B^2}{E_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] . \end{aligned} \quad (3.92)$$

Die Suszeptibilität des *Pauli-Paramagnetismus* der Leitungselektronen ist also entgegen der *klassischen Erwartung* nur sehr schwach temperaturabhängig und wird für *normale Temperaturen* sehr gut durch ihren $T = 0$ -Wert

$$\chi_p(0) = \frac{3}{2} \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu_B^2}{E_F} = \frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 D(E_F) \quad (3.93)$$

approximiert. Die Begründung liefert wie im Fall der Wärmekapazität C_V das *Pauli-Prinzip*, das nur die Elektronen der dünnen *Fermi-Schicht* thermische Energie aufnehmen lässt. Das Pauli-Prinzip ist auch für die winzige Größenordnung ($\sim 10^{-6}$) verantwortlich, da nur Elektronen, die nicht weiter als etwa $\mu_B B_0$ von der Fermi-Kante entfernt sind, auf das Feld überhaupt reagieren können.

3.2.7 Landau-Niveaus

Bei der im vorangehenden Kapitel durchgeföhrten Berechnung des *Pauli-Spinparamagnetismus* haben wir uns eine doch recht grobe Vereinfachung erlaubt, die in der Annahme

bestand, dass das Magnetfeld nur an den Spin des Elektrons koppelt, nicht jedoch an dessen Bahnbewegung. Diese Vorgehensweise wird eigentlich nur vom Ergebnis her gerechtfertigt. Die strengere Behandlung des Problems, die jetzt durchgeführt werden soll, offenbart, dass die *Pauli-Suszeptibilität* χ_p in der Tat ein additiver Bestandteil des vollständigeren Resultats ist. Die exakte isotherme Suszeptibilität des **freien Elektronengases** setzt sich aber aus drei Termen zusammen:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \chi_L + \chi_p + \chi_{osz}. \quad (3.94)$$

Die Kopplung des Feldes an den Spin führt, wie in Abschn. 3.2.6 explizit gezeigt, zu **Paramagnetismus**. Die *Pauli-Suszeptibilität* χ_p ist positiv. Die Kopplung an die Bahnbewegung ergibt **Diamagnetismus**, die so genannte *Landau-Suszeptibilität* χ_L ist negativ. (Zu den Begriffen *Dia-, Paramagnetismus* s. Abschn. 3.4.2, Bd. 3.) Die beiden Phänomene lassen sich jedoch nicht trennen. Es treten Interferenzterme auf, die je nach Feldstärke paramagnetisches oder diamagnetisches Verhalten zeigen. χ_{osz} oszilliert als Funktion des Feldes $B_0 = \mu_0 H$ und führt zum **de Haas-van Alphen-Effekt**.

Als Aufgabe 1.4.9 haben wir das **Bohr-van Leeuwen-Theorem** bewiesen, das besagt, dass es *streng klassisch* keinen Dia- und keinen Paramagnetismus geben kann. Mit quantenmechanischen Überlegungen (z. T. bereits als Aufgabe 4.4.15 in Bd. 5 Teil 1 durchgeführt) können wir jedoch zeigen, dass das Magnetfeld zu einer *Quantelung* der Elektronenbahnbewegung führt, was letztlich den *Diamagnetismus* begründet. Die *Richtungsquantelung* des Elektronenspins bewirkt den *Paramagnetismus*.

Wir betrachten ein *freies Elektronengas* aus N Teilchen im Volumen $V = L_x L_y L_z$, auf das ein homogenes Magnetfeld, $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z = \mu_0 H \mathbf{e}_z$, in z -Richtung aufgeschaltet ist. Wir fragen uns, welche Ein-Teilchen-Energien dem System zur Verfügung stehen. Da die Elektronen nicht wechselwirken, können wir unsere Betrachtungen vorerst auf ein einzelnes Elektron beschränken. Dessen Energieeigenzustände werden in Orts- und Spinanteile separieren. Wir kümmern uns zunächst nur um die Bahnbewegung.

Nach ((2.39), Bd. 2) gilt für die klassische Hamilton-Funktion:

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2.$$

Durch den Ansatz

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (0, B_0 x, 0)$$

für das *Vektorpotential* ist die *Coulomb-Eichung*,

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0,$$

realisiert und

$$\operatorname{rot} \mathbf{A} = \mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

gewährleistet. Der Übergang in die Quantenmechanik geschieht wie üblich durch Ersetzung der dynamischen, klassischen Variablen durch quantenmechanische Operatoren (*Observable*). Im Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}})^2 \quad (3.95)$$

vertauschen wegen der Coulomb-Eichung die Operatoren des Impulses und des ortsabhängigen Vektorpotentials (Beweis?),

$$[\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{A}}]_- = 0 , \quad (3.96)$$

sodass \hat{H} wie folgt geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}}^2 + e^2 \hat{\mathbf{A}}^2 + 2e\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \\ &= \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_z^2 + (\hat{p}_y^2 + e^2 B_0^2 \hat{x}^2 + 2eB_0 \hat{x} \hat{p}_y) \right) \\ &= \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_z^2 + (\hat{p}_y + eB_0 \hat{x})^2 \right) . \end{aligned} \quad (3.97)$$

Zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung gehen wir in die Ortsdarstellung und wählen als Ansatz für die Wellenfunktion:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ik_z z} e^{ik_y y} u(x) .$$

Es bleibt dann als Eigenwertproblem:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2m} (\hbar k_y + eB_0 x)^2 \right] u(x) = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) u(x) .$$

Mit der Definition der **Zyklotronfrequenz**,

$$\omega_c = \frac{eB_0}{m} \iff \hbar \omega_c = 2\mu_B B_0 , \quad (3.98)$$

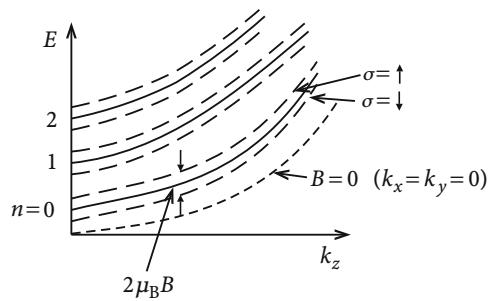
und der Substitution,

$$q = x + \frac{\hbar k_y}{eB_0} ,$$

ergibt sich die **Eigenwertgleichung des linearen harmonischen Oszillators**:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 q^2 \right) u(q) &= \widehat{E} u(q) , \\ \widehat{E} &= E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} . \end{aligned} \quad (3.99)$$

Abb. 3.7 Landau-Niveaus des idealen Fermi-Gases im Magnetfeld als Funktion der Wellenvektor-Komponente in Feldrichtung



Die Lösung ist uns bekannt. Die Eigenfunktionen sind Hermite-Polynome mit den Eigenenergien $\widehat{E}_n = \hbar\omega_c (n + 1/2)$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Dem Elektron im Magnetfeld stehen also die *gequantelten* Energien

$$E_n(k_z) = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (3.100)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

zur Verfügung. Man nennt diese Energien **Landau-Niveaus**. Die Lösung beschreibt eine quantisierte Bewegung der Elektronen in der Ebene senkrecht zum Feld und eine völlig ungestörte Bewegung in Feldrichtung. Bei Berücksichtigung des Elektronenspins kommt noch der aus (3.88) bekannte Zusatzterm hinzu:

$$E_{n\sigma}(k_z) = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + z_\sigma \mu_B B_0 \quad (3.101)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

Der Ortsanteil der Eigenwellenfunktion hat die Struktur

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ik_z z} e^{ik_y y} u_n(q) .$$

Die Eigenenergien $E_{n\sigma}(k_z)$ sind also noch bezüglich k_y entartet. Der Entartungsgrad g_y lässt sich bei periodischen Randbedingungen

$$k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L_{x,y,z}} n_{x,y,z} \quad n_{x,y,z} \in \mathbf{Z}$$

leicht berechnen. Wir haben nur den Abstand zwischen maximalem und minimalem k_y durch den Raster $2\pi/L_y$ zu dividieren:

$$g_y = \frac{L_y}{2\pi} (k_y^{\max} - k_y^{\min}) .$$

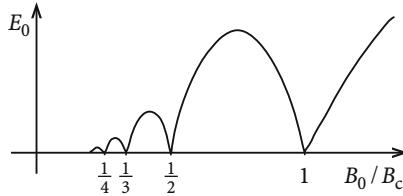


Abb. 3.8 Oszillationen der Grundzustandsenergie des idealen Fermi-Gases als Funktion des (normierten) Magnetfeldes. B_c ist die kritische Feldstärke, unterhalb derer Elektronen erstmals aus dem $n = 0$ -Landau-Niveau ins $n = 1$ -Niveau wechseln

Das Teilchen befindet sich in einem Kasten mit den Kantenlängen L_x, L_y, L_z . Dies bedeutet insbesondere

$$-\frac{L_x}{2} \leq x \leq +\frac{L_x}{2}$$

oder

$$q - \frac{L_x}{2} \leq \frac{\hbar k_y}{eB_0} \leq q + \frac{L_x}{2}.$$

Es ist demnach $k_y^{\max} - k_y^{\min} = \frac{1}{\hbar} L_x e B_0$. **Jedes** Landau-Niveau ist somit gemäß

$$g_y(B_0) = \frac{e L_x L_y}{2 \pi \hbar} B_0 \quad (3.102)$$

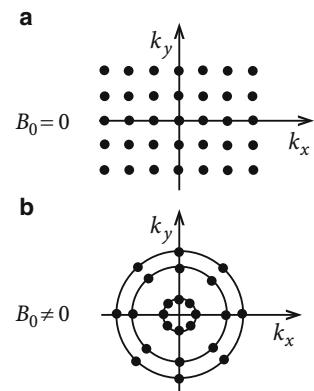
entartet. Der Entartungsgrad ist von der *Landau-Quantenzahl* n unabhängig, dafür aber eine lineare Funktion des Magnetfeldes. Um die Konsequenzen zu verstehen, betrachten wir einmal vorübergehend der Einfachheit halber ein *zweidimensionales System aus N spinlosen Elektronen*. Das Feld liege in z -Richtung; die Bewegung der Elektronen sei auf die xy -Ebene beschränkt. Bei sehr hohem Feld ist $g_y(B_0) > N$. Alle Elektronen haben in dem $n = 0$ -Landau-Niveau Platz. Bei weiterer Feldsteigerung wird die Gesamtenergie E_0 wegen ω_c linear zunehmen. Bei abnehmendem Feld wird dagegen ein kritischer Wert B_c für

$$N \stackrel{!}{=} g_y(B_c)$$

erreicht, da dann Elektronen auf das $n = 1$ -Niveau wechseln müssen. Dadurch wird die Energie mit abnehmendem Feld zunächst zunehmen. Für $B_0 < 1/2 B_c$ wird das $n = 2$ -Niveau bevölkert usw. Es ergeben sich charakteristische Oszillationen der Energie, die sich auch in vielen anderen physikalischen Größen niederschlagen, wie zum Beispiel in der Magnetisierung bzw. der Suszeptibilität. Dies werden wir in den nächsten Abschnitten noch genauer untersuchen. Beim Einschalten des Magnetfeldes ändert sich die Zahl der Zustände nicht. Andererseits gilt die Zuordnung

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad (B_0 = 0) \iff \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + z_\sigma \mu_B B_0 \quad (B_0 \neq 0).$$

Abb. 3.9 Anordnung der Zustände des freien Elektronengases im k -Raum in der xy -Ebene ohne Feld (a) und mit Feld (b)



Die ohne Feld im (dreidimensionalen) k -Raum regelmäßige gerasterten k -Werte kondensieren im Feld auf Zylinderoberflächen, deren Achsen mit der Feldrichtung übereinstimmen. Für die Stirnfläche des n -ten Landau-Zylinders gilt:

$$S_{n\sigma} \equiv \pi(k_x^2 + k_y^2) = \pi(2n + 1 + z_\sigma) \frac{e}{\hbar} B_0 . \quad (3.103)$$

Der Radius des Zylinders wächst also proportional zu $\sqrt{B_0}$. In der Ringfläche zwischen zwei benachbarten Landau-Zylindern gleichen Spins würden sich **ohne** Feld

$$2 \frac{S_{n+1\sigma} - S_{n\sigma}}{(4\pi^2/L_x L_y)} = \frac{L_x L_y}{\pi \hbar} e B_0 = 2g_y(B_0)$$

Zustände befinden (Faktor 2 wegen Spinentartung!). Auf einem *Landau-Kreis* in der xy -Ebene liegen also gerade so viele Zustände, wie ohne Feld in dem entsprechenden Ringgebiet anzutreffen sind. Die Ringfläche nimmt in gleichem Maße wie der Entartungsgrad g_y mit dem Feld zu.

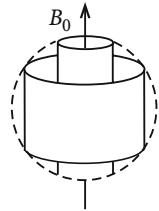
Wir können anstelle von (3.103) etwas allgemeiner

$$S_{n\sigma} = 2\pi(n + \varphi_\sigma) \frac{e}{\hbar} B_0 \quad (3.104)$$

schreiben, wobei im Fall freier Elektronen $\varphi_\sigma = 1/2(1+z_\sigma)$ ist. Lassen wir φ_σ unbestimmt, so besitzt die Formel für die Stirnfläche des *Landau-Zylinders* einen größeren Anwendungsbereich. – Wenn bei einer Feldänderung jedes Elektron des N -Teilchen-Systems in seinem Landau-Niveau bliebe, dann würde wegen $\hbar\omega_c \sim B_0$ die Grundzustandsenergie ($T = 0$) linear mit B_0 anwachsen.

Da sich aber der Entartungsgrad $g_y(B_0)$ mit B_0 ändert, werden in Wirklichkeit bei Feldsteigerung Elektronen von äußeren auf innere Zylinder wechseln und auf den Zylindern von

Abb. 3.10 Anordnung der Landau-Zylinder innerhalb der Fermi-Kugel des freien Elektronengases



größerem zu kleinerem $|k_z|$ sich verschieben können. Dadurch wird die Grundzustandsenergie auf einem kleinstmöglichen Wert gehalten. Beim Verlassen des *Fermi-Körpers* entleert sich der *Landau-Zylinder*. Der n -te Zylinder rutscht genau dann aus dem *Fermi-Körper*, wenn die Stirnfläche gerade mit dessen maximaler Querschnittsfläche A_0 senkrecht zum Feld übereinstimmt:

$$S_{n\sigma} = 2\pi(n + \varphi_\sigma) \frac{e}{\hbar} B_c^{(n)} \stackrel{!}{=} A_0 .$$

Der nächste Zylinder entleert sich bei dem kritischen Feld $B_c^{(n-1)}$:

$$S_{n-1\sigma} = 2\pi(n - 1 + \varphi_\sigma) \frac{e}{\hbar} B_c^{(n-1)} \stackrel{!}{=} A_0 .$$

Dies ergibt eine von der Landau-Quantenzahl n **unabhängige Periode**:

$$\Delta \left(\frac{1}{B_0} \right) = \frac{1}{B_c^{(n)}} - \frac{1}{B_c^{(n-1)}} = \frac{e 2\pi}{\hbar A_0} . \quad (3.105)$$

Gewisse physikalische Größen, wie zum Beispiel die Suszeptibilität χ_{osz} , zeigen ein mit dieser Periode oszillierendes Verhalten als Funktion des Feldes. Messung dieser Periode liefert damit A_0 , die extreme Querschnittsfläche des **Fermi-Körpers** senkrecht zum Feld. Durch Variation der Feldrichtung lässt sich dadurch ein Bild von der Gestalt der Fermi-Fläche gewinnen. Darin liegt die praktische Bedeutung des **de Haas-van Alphen-Effekts** (Abschn. 3.2.10).

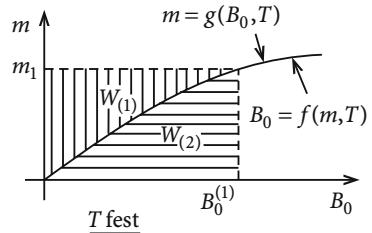
Im Spezialfall *freier Elektronen* ist

$$A_0 = \pi k_F^2 = \pi \frac{E_F}{\mu_B} \frac{e}{\hbar}$$

und damit:

$$\Delta \left(\frac{1}{B_0} \right) = \frac{2\mu_B}{E_F} . \quad (3.106)$$

Abb. 3.11 Illustration zur Definition der Magnetisierungsarbeit



3.2.8 Großkanonisches Potential freier Elektronen im Magnetfeld

Mit (3.101) und (3.102) kennen wir die Ein-Teilchen-Energien und ihre Entartungsgrade für ein System aus N nicht wechselwirkenden Elektronen im Magnetfeld H bzw. $B_0 = \mu_0 H$. Wir sind also im Prinzip nun in der Lage, Zustandssummen zu berechnen. Unser eigentliches Ziel ist die Ableitung der Magnetisierung bzw. der Suszeptibilität. Dazu benutzen wir das großkanonische Potential $\Omega(T, B_0, \mu)$, wobei wir in dem Ausdruck (1.155) für das Differential $d\Omega$ die *Volumenarbeit* $-p dV$ durch die *Magnetisierungsarbeit* zu ersetzen haben. Unglücklicherweise ist die Definition derselben nicht ganz eindeutig. Um nämlich das System *aufzumagnetisieren*, ist ein äußeres Magnetfeld vonnöten, von dem man nicht weiß, ob man es in der thermodynamischen Energiebilanz (Erster Hauptsatz) mitberücksichtigen soll oder nicht. Da B_0 nur Werkzeug zur Realisierung des magnetischen Moments m ist, erscheint es natürlich, die reine Feldenergie wieder abzuziehen. Das haben wir so in Abschn. 1.5 von Bd. 4 gemacht und fanden als *Magnetisierungsarbeit*:

$$\delta W_{(1)} = B_0 dm \quad ((1.37), \text{Bd. 4}) .$$

Es ist dann

$$W_{(1)} = \int_0^{m_1} B_0 dm$$

die Arbeit, die notwendig ist, um das System *im Feld Null* von 0 auf m_1 zu magnetisieren ($B_0 = f(m, T)$, s. Abb. 3.11). In dieser Formulierung gelingt die Analogie zur *Volumenarbeit* am elegantesten:

$$\begin{aligned} p &\longleftrightarrow B_0 && (\text{intensiv}) , \\ V &\longleftrightarrow -m && (\text{extensiv}) . \end{aligned}$$

Es gibt eine alternative Definition:

$$\delta W_{(2)} = -m dB_0 ,$$

mit der

$$W_{(2)} = - \int_0^{B_0^{(1)}} m dB_0$$

die Arbeit darstellt, die aufgebracht werden muss, um das System aus dem feldfreien Raum in das Feld $B_0^{(1)}$ zu bringen. $W_{(1)}$ und $W_{(2)}$ unterscheiden sich gerade um die potentielle Energie $-m_1 B_0^{(1)}$ des magnetischen Moments m_1 im Feld $B_0^{(1)}$ (s. (3.52), Bd. 3). Diese potentielle Energie wird in der Definition von $W_{(1)}$ nicht mitgezählt (s. Rechteck in Abb. 3.11).

Wir müssen hier natürlich die Definition verwenden, die mit unserer Festlegung der *inneren Energie* U als Erwartungswert $\langle \hat{H} \rangle$ des Hamilton-Operators verträglich ist. Das ist $W_{(2)}$,

$$W_{(2)} = \langle \hat{H}(B_0) - \hat{H}(0) \rangle ,$$

wie bereits an der Definition der quantenmechanischen Observable $\hat{\mathbf{m}}$ als Gradient des Hamilton-Operators nach dem Feld B_0 deutlich wird (s. Abschn. 5.2.1 und (5.125), Bd. 5 Teil 2). Damit gilt für das *großkanonische Potential* (Das Volumen V ist nicht mehr als thermodynamische Variable zu betrachten!):

$$d\Omega = -SdT - m dB_0 - N d\mu . \quad (3.107)$$

Für den Scharmittelwert des magnetischen Moments bleibt somit zu berechnen:

$$m = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B_0} \right)_{T,\mu} . \quad (3.108)$$

Das bedeutet nach (3.22):

$$\begin{aligned} m &= k_B T \left(\frac{\partial}{\partial B_0} \ln \Xi_\mu(T, B_0) \right)_{T,\mu} \\ &= k_B T \left[\frac{\partial}{\partial B_0} \sum_r \ln \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \right) \right]_{T,\mu} . \end{aligned} \quad (3.109)$$

Die ϵ_r entsprechen den Landau-Niveaus $E_{n\sigma}(k_z)$. Damit ist die Aufgabenstellung klar. Wir haben zunächst das großkanonische Potential $\Omega(T, B_0, \mu)$ zu bestimmen.

Es sei

$$\varphi_\sigma(E) = \text{Anzahl der } \sigma\text{-Zustände mit } E_{n\sigma} \leq E ,$$

$$D_\sigma(E) = \frac{d\varphi_\sigma}{dE} : \sigma\text{-Zustandsdichte} .$$

Wegen des Terms $\hbar^2 k_z^2 / 2m$ liegen die Landau-Niveaus im asymptotisch großen System (*thermodynamischer Limes*) beliebig dicht. Summen lassen sich deshalb durch Integrale darstellen:

$$\Omega(T, B_0, \mu) = -k_B T \sum_{\sigma} \int_{...}^{\infty} \ln(1 + e^{-\beta(E-\mu)}) D_{\sigma}(E) dE.$$

Die untere Integrationsgrenze ist durch $\varphi_{\sigma}(E) = 0$ gegeben, braucht jetzt jedoch noch nicht spezifiziert zu werden. Mit partieller Integration folgt weiter:

$$\begin{aligned} \Omega(T, B_0, \mu) &= -k_B T \sum_{\sigma} \varphi_{\sigma}(E) \ln[1 + e^{-\beta(E-\mu)}] \Big|_{...}^{\infty} \\ &\quad - \sum_{\sigma} \int_{...}^{\infty} dE \varphi_{\sigma}(E) \frac{e^{-\beta(E-\mu)}}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}}. \end{aligned}$$

Der ausintegrierte Teil verschwindet, an der unteren Grenze wegen $\varphi_{\sigma}(E)$, an der oberen wegen des Logarithmus. Im Integranden erkennen wir die Fermi-Funktion $f_{-}(E)$:

$$\Omega(T, B_0, \mu) = - \sum_{\sigma} \int_{...}^{\infty} dE \varphi_{\sigma}(E) f_{-}(E). \quad (3.110)$$

Es bleibt als Hauptaufgabe die Bestimmung des *Phasenvolumens* $\varphi_{\sigma}(E)$. Überlegen wir uns zunächst, wie viele Energieniveaus $E_{n\sigma}(k_z) \leq E$ zu einer festen Landau-Quantenzahl n existieren. Wegen (3.101) müssen diese Energien

$$k_z^2 \leq \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) - z_{\sigma} \mu_B B_0 \right]$$

erfüllen. (m ist hier natürlich die Elektronenmasse und nicht mit dem magnetischen Moment (3.108) zu verwechseln.) Es gibt also ein maximales und ein minimales k_z . Die Differenz, dividiert durch den Raster $2\pi/L_z$, liefert die Anzahl der Energien:

$$\frac{k_z^{\max} - k_z^{\min}}{\frac{2\pi}{L_z}} = \frac{L_z}{\hbar\pi} \sqrt{2m \left[E - \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) - z_{\sigma} \mu_B B_0 \right]}.$$

Für $\varphi_{\sigma}(E)$ müssen wir alle **Zustände** zählen, also auch den Entartungsgrad (3.102) ins Spiel bringen:

$$\varphi_{\sigma}(E) = \frac{\sqrt{2m}V}{2\pi^2\hbar^2} eB_0 \sum_{n=0}^{n_0} \sqrt{E - \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) - z_{\sigma} \mu_B B_0}. \quad (3.111)$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

Die maximale Quantenzahl n_0 ist die, für die der Radikand gerade noch positiv ist. Wir schreiben zur Abkürzung:

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{E}{\hbar\omega_c}; & \mu_0 &= \frac{\mu}{\hbar\omega_c}; & b &= \beta\hbar\omega_c, \\ \hat{f}_-(\epsilon) &= \left\{ 1 + \exp[b(\epsilon - \mu_0)] \right\}^{-1}.\end{aligned}\quad (3.112)$$

Damit lautet (3.110):

$$\Omega(T, B_0, \mu) = -\frac{3}{2}\alpha \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \hat{f}_-(\epsilon) \sum_{n=0}^{n_0} \sqrt{\epsilon - n - \frac{1}{2}(1 + z_{\sigma})}, \quad (3.113)$$

$$\alpha = \frac{8}{3} V \frac{(\mu_B m B_0)^{5/2}}{m \pi^2 \hbar^3}.$$

Bei einer neuerlichen, partiellen Integration verschwindet wiederum der ausintegrierte Teil:

$$\Omega(T, B_0, \mu) = \alpha \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \hat{f}'_-\left(\eta + \frac{1}{2}z_{\sigma}\right) \sum_{n=0}^{n_0} \left(\eta - n - \frac{1}{2}\right)^{3/2}. \quad (3.114)$$

Wir haben $\eta = \epsilon - 1/2 z_{\sigma}$ substituiert und konnten wegen des δ -Funktionscharakters von \hat{f}'_- die untere Integrationsgrenze zu $-\infty$ wählen.

Im nächsten Schritt untersuchen wir die Summe im Integranden von (3.114):

$$\begin{aligned}\Sigma(\eta) &\equiv \sum_{n=0}^{n_0} \left(\eta - n - \frac{1}{2}\right)^{3/2} \\ &= \int_0^{\eta} dx (\eta - x)^{3/2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left[x - \left(n + \frac{1}{2}\right)\right].\end{aligned}$$

Hier haben wir ausgenutzt, dass $\eta \geq n + 1/2$ und $n \leq n_0$ sein müssen. Die Summe in der letzten Zeile lässt sich als Fourier-Reihe schreiben (s. Aufgabe 3.2.14):

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left[x - \left(n + \frac{1}{2}\right)\right] = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} (-1)^p e^{i 2p \pi x}.$$

Damit gilt dann:

$$\begin{aligned}\Sigma(\eta) &= \sum_{p=-\infty}^{+\infty} (-1)^p I_p(\eta), \\ I_p(\eta) &= \int_0^{\eta} dx (\eta - x)^{3/2} e^{i 2p \pi x}.\end{aligned}$$

Der $p = 0$ -Term ist natürlich einfach auszuwerten:

$$I_0(\eta) = \frac{2}{5} \eta^{5/2}.$$

Für die $p \neq 0$ -Integrale ist die Substitution $u = \sqrt{\eta - x}$ zweckmäßig. Man erhält dann nach zweimaliger partieller Integration:

$$I_{p \neq 0}(\eta) = \frac{i}{2p\pi} \eta^{3/2} + \frac{3}{8p^2\pi^2} \eta^{1/2} - \frac{3}{8p^2\pi^2} e^{i2p\pi\eta} \int_0^{\sqrt{\eta}} du e^{-i2p\pi u^2}.$$

Setzen wir dieses Ergebnis in $\Sigma(\eta)$ ein, so fällt der erste Term bei der Summation über p weg. Beim zweiten Summanden können wir

$$\sum_{p=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^p}{p^2} = -\frac{\pi^2}{6} \quad (3.115)$$

verwenden:

$$\Sigma(\eta) = \frac{2}{5} \eta^{5/2} - \frac{1}{16} \eta^{1/2} - \frac{3}{8\pi^2} \sum_{\substack{p=-\infty \\ (p \neq 0)}}^{+\infty} \frac{(-1)^p}{p^2} e^{i2p\pi\eta} \int_0^{\sqrt{\eta}} du e^{-i2p\pi u^2}. \quad (3.116)$$

Dieses Ergebnis verwenden wir in dem Ausdruck (3.114) des großkanonischen Potentials. Die ersten beiden Terme sind einfach auszuwerten. Wir nehmen sie deshalb vorweg:

$$\begin{aligned} \Omega_0 &= \alpha \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \hat{f}'_{-} \left(\eta + \frac{1}{2} z_{\sigma} \right) \left(\frac{2}{5} \eta^{5/2} - \frac{1}{16} \eta^{1/2} \right) \\ &= \alpha \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \hat{f}'_{-}(\epsilon) \left[\frac{2}{5} \left(\epsilon - \frac{1}{2} z_{\sigma} \right)^{5/2} - \frac{1}{16} \left(\epsilon - \frac{1}{2} z_{\sigma} \right)^{1/2} \right]. \end{aligned}$$

Der Integrand ist wegen \hat{f}'_{-} nur für $\epsilon \approx \mu_0$ wesentlich von Null verschieden. Ferner ist bei normalen metallischen Elektronendichten (μ : einige eV) und *normalen* magnetischen Feldern ($\hbar\omega_c$: einige 10^{-3} eV) von $\mu_0 \gg 1$ auszugehen. Wir können also die Klammern wie üblich entwickeln:

$$\begin{aligned} \left(\mu_0 - \frac{1}{2} z_{\sigma} \right)^n &= \mu_0^n \left(1 - \frac{1}{2} z_{\sigma} \frac{1}{\mu_0} \right)^n \\ &= \mu_0^n \left[1 - n \frac{z_{\sigma}}{2\mu_0} + \frac{n(n-1)}{2!} \left(\frac{z_{\sigma}}{2\mu_0} \right)^2 - \dots \right]. \end{aligned}$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

Die linearen Terme fallen wegen z_σ durch die Spinsummation heraus. Es bleibt somit:

$$\Omega_0(T, B_0, \mu) \approx -\alpha \left[\frac{4}{5} \mu_0^{5/2} + \frac{1}{8} \mu_0^{1/2} (3z_\sigma^2 - 1) \right]. \quad (3.117)$$

Dabei haben wir näherungsweise

$$\hat{f}'_-(\epsilon) \approx -\delta(\epsilon - \mu_0) \quad (3.118)$$

gesetzt. Das Teilergebnis (3.117) für das großkanonische Potential ist für den *Landau-Diamagnetismus* und den *Pauli-Spinparamagnetismus* verantwortlich, während der noch zu berechnende oszillierende Restterm in (3.116) zum *de Haas-van-Alphen-Effekt* führt. Wir haben bewusst in (3.117) den Term $(3z_\sigma^2 - 1)$, der natürlich gleich 2 ist, so stehen lassen, um später Spin- und Bahnanteile voneinander unterscheiden zu können. Alle Anteile des Elektronenspins sind mit dem Vorzeichenfaktor z_σ ($z_\uparrow = 1, z_\downarrow = -1$) versehen.

Bevor wir (3.117) weiter auswerten, wollen wir noch den Beitrag des oszillierenden Summanden in (3.116) zum großkanonischen Potential bestimmen. Das erfordert allerdings etwas mehr Aufwand.

Das Integral in (3.116) ist vom Typ eines *Fehlerintegrals*:

$$I(\eta) = \int_0^{\sqrt{\eta}} du e^{-i2p\pi u^2} = \frac{1}{2\sqrt{2ip}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{2\pi ip\eta}} dx e^{-x^2}.$$

Wir benötigen $I(\eta)$ im Integranden von (3.114), der wegen \hat{f}'_- nur für $\eta \approx \mu_0 \gg 1$ von Null verschieden ist. Für solche Werte von η kann man die Fehlerfunktion in eine rasch konvergierende Reihe entwickeln (M. Abramowitz, T. A. Stegun: *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, 1972; Formeln: 7.1.1, 7.1.2, 7.1.14): Für unsere Zwecke hier lässt sie sich sogar gleich 1 setzen:

$$I(\eta) \approx \frac{1}{2\sqrt{2ip}} = \frac{1}{2\sqrt{2|p|}} \exp\left(-i\frac{\pi}{4} \frac{p}{|p|}\right).$$

Damit kann der dritte Summand in (3.116) wie folgt approximiert werden:

$$\Sigma_{\text{osz}}(\eta) \approx -\frac{3}{8\sqrt{2}\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{5/2}} \cos\left(2p\pi\eta - \frac{\pi}{4}\right).$$

Das muss in (3.114) eingesetzt werden. Nachdem wir dort die Substitution $\eta = \epsilon - (1/2)z_\sigma$ wieder rückgängig gemacht und die Spinsummation ausgeführt haben, bleibt für den os-

zillatorischen Teil des großkanonischen Potentials zu berechnen:

$$\Omega_{\text{osz}}(T, B_0, \mu) = -\frac{3\alpha}{4\sqrt{2}\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{5/2}} \cos(z_\sigma p\pi) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \hat{f}'_-(\epsilon) \cos\left(2p\pi\epsilon - \frac{\pi}{4}\right).$$

In dem verbleibenden Integral können wir nun allerdings nicht (3.118) für \hat{f}'_- verwenden, da wegen der Kosinus-Funktion der Integrand im interessierenden Integrationsbereich sehr stark oszilliert. Glücklicherweise lässt sich das Integral mithilfe des Residuensatzes auch exakt lösen. Wir führen die explizite Ableitung als Aufgabe 3.2.15 durch und zitieren hier nur das Resultat:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \hat{f}'_-(\epsilon) \cos\left(2p\pi\epsilon - \frac{\pi}{4}\right) = -\frac{2\pi^2 p}{b} \frac{\cos(\pi/4 - 2p\pi\mu_0)}{\sinh(2\pi^2 p/b)}.$$

Damit ist Ω_{osz} vollständig bestimmt:

$$\Omega_{\text{osz}}(T, B_0, \mu) = \frac{3\alpha}{2\sqrt{2}b} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{3/2}} \cos(z_\sigma p\pi) \frac{\cos(\pi/4 - 2p\pi\mu_0)}{\sinh(2\pi^2 p/b)}. \quad (3.119)$$

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass der an sich überflüssige Vorzeichenfaktor z_σ ($= \pm 1$) im Argument der ersten Kosinus-Funktion nur als *Indikator* für Beiträge des Elektronenspins beibehalten wird. Die verbleibende Aufgabe besteht nun lediglich noch darin, in den Teilergebnissen (3.117) und (3.119) die Abkürzungen (3.112), (3.113) wieder rückgängig zu machen:

$$\Omega(T, B_0, \mu) = \Omega_0(T, B_0, \mu) + \Omega_{\text{osz}}(T, B_0, \mu), \quad (3.120)$$

$$\Omega_0(T, B_0, \mu) = -N \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \left[\frac{2}{5} \mu + \frac{(\mu_B B_0)^2}{4\mu} (3z_\sigma^2 - 1) \right], \quad (3.121)$$

$$\Omega_{\text{osz}}(T, B_0, \mu) = \frac{3}{2} k_B T N \left(\frac{\mu_B B_0}{E_F} \right)^{3/2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{3/2}} \cos(z_\sigma p\pi) \cdot \frac{\cos[\pi/4 - p(\pi\mu/\mu_B B_0)]}{\sinh(p(\pi^2 k_B T/\mu_B B_0))}. \quad (3.122)$$

Wir haben hier noch für E_F (3.62) verwendet. Damit ist das großkanonische Potential vollständig als Funktion von T, B_0 , und μ bestimmt. Mithilfe von (3.94) und (3.108) lassen sich nun im nächsten Schritt Magnetisierung und Suszeptibilität des freien Elektronengases berechnen. Wir erkennen, dass trotz des sehr einfachen Ausgangsmodells (freie (!) Teilchen) die Ableitungen einen nicht unerheblichen Aufwand erfordern.

3.2 Ideales Fermi-Gas

3.2.9 Landau-Diamagnetismus

Wir hatten in Abschn. 3.2.6 gesehen, dass die Kopplung des Elektronenspins an das homogene Magnetfeld zu *paramagnetischen Effekten* führt. Paramagnetismus ist durch eine **positive** Suszeptibilität gekennzeichnet. Auch mit der *gequantelten* Bahnbewegung sind magnetische Momente verknüpft. Mit den Ergebnissen des letzten Abschnitts werden wir nun zeigen können, dass diese induzierten Momente zu *Diamagnetismus* Anlaß geben, sich also antiparallel zu dem sie erzeugenden Feld einstellen. Kennzeichen ist eine **negative** Suszeptibilität.

Zur Berechnung der Magnetisierung haben wir nach Formel (3.108) das großkanonische Potential Ω nach dem Feld B_0 abzuleiten,

$$M(T, B_0) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B_0} \right)_{T, \mu},$$

wobei μ durch T, B_0 und die (feste) Teilchenzahl N ausgedrückt werden muss. Beginnen wir mit dem letzten Punkt. Das chemische Potential bestimmen wir aus der thermodynamischen Beziehung

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, B_0}.$$

Die partielle Ableitung ist an (3.120) schnell ausgeführt und führt mit den Abkürzungen

$$\alpha(B_0) = \frac{(\mu_b B_0)^2}{8\mu^{1/2} E_F^{3/2}}; \quad \gamma(T, B_0) = \pi \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) \left(\frac{\mu_b B_0}{E_F} \right)^{1/2} \quad (3.123)$$

auf die Gleichung:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} &= 1 - \alpha(B_0)(3z_\sigma^2 - 1) \\ &+ \frac{3}{2}\gamma(T, B_0) \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{1/2}} \cos(z_\sigma p\pi) \frac{\sin(\pi/4 - p(\pi\mu/\mu_b B_0))}{\sinh(p\pi^2 k_B T/\mu_b B_0)}. \end{aligned}$$

Für ein *entartetes Elektronengas* ($E_F = 1 \dots 10$ eV) sind die Faktoren α und γ für *normale* Temperaturen und Felder sehr viel kleiner als 1, wie man sich mit

$$\mu_b = 0,579 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{T}}; \quad k_B \approx 0,862 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \quad (3.124)$$

leicht klarmacht. Dies bedeutet aber, dass μ sich nur sehr wenig von E_F unterscheiden wird. Wir können also auf der rechten Seite der obigen Gleichung in gut vertretbarer Näherung μ durch E_F ersetzen und die schon mehrfach benutzte Approximation $(1-x)^n \approx 1-nx$

verwenden:

$$\mu \approx E_F \left[1 - \frac{2}{3} \alpha(B_0) (3z_\sigma^2 - 1) + \gamma(T, B_0) \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{1/2}} \cos(z_\sigma p\pi) \frac{\sin(\pi/4 - p\pi E_F/\mu_B B_0)}{\sinh(p(\pi^2 k_B T/\mu_B B_0))} \right]. \quad (3.125)$$

Beim Vergleich dieses Ausdrucks mit (3.75) bezüglich der Temperaturabhängigkeit muss beachtet werden, dass wir an einigen Stellen der Rechnung (z. B. in (3.118)) die Fermi-Funktion durch eine δ -Funktion angenähert haben. Die endliche Breite von f'_- um μ herum sorgt aber gerade für den charakteristischen Korrekturterm $(\pi^2/12) \cdot (k_B T/E_F)^2$ in (3.75). Für den *oszillierenden*, dritten Summanden in der eckigen Klammer wurde von dieser Vereinfachung allerdings kein Gebrauch gemacht.

In jedem Fall können wir an (3.125) ablesen, dass zur Berechnung der Magnetisierung mit hinreichender Genauigkeit $\mu \approx E_F$ angenommen werden darf. – Wir leiten nun zunächst die aus dem *nicht oszillierenden* Anteil des großkanonischen Potentials (3.121) resultierende Magnetisierung ab:

$$M_0(T, B_0) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B_0} \right)_{T, \mu=E_F} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{E_F} (3z_\sigma^2 - 1) B_0. \quad (3.126)$$

Die **Suszeptibilität** der Leitungselektronen, die in erster Näherung sowohl temperatur- als auch feldunabhängig ist,

$$\chi_0 = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_0} \right)_T = \frac{3}{2} \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu_B^2}{E_F} \left(z_\sigma^2 - \frac{1}{3} \right), \quad (3.127)$$

besitzt offensichtlich sowohl eine diamagnetische als auch ein paramagnetische Komponente:

$$\chi_0 = \chi_p + \chi_L. \quad (3.128)$$

Wir erinnern uns, dass wir den *Vorzeichenfaktor* z_σ nur als *Indikator für Spinanteile* in den Formeln belassen haben. (Natürlich ist $z_\sigma^2 = +1$.) Dieser Spinanteil,

$$\chi_p = \frac{3}{2} \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu_B^2}{E_F} > 0, \quad (3.129)$$

wird als **Pauli-Spinparamagnetismus** bezeichnet und wurde von uns mit (3.93) bereits in Abschn. 3.2.6 auf einfache und physikalisch etwas durchsichtigere Weise abgeleitet.

Der zweite Anteil,

$$\chi_L = -\frac{1}{2} \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu_B^2}{E_F} < 0, \quad (3.130)$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

ist eine diamagnetische Komponente und wird als **Landau-Diamagnetismus** bezeichnet. Dieser entsteht durch die Einstellung der vom Magnetfeld induzierten gequantelten Bahnmomente. Im freien Elektronengas gilt also:

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_p . \quad (3.131)$$

Das freie Elektronengas ist natürlich ein stark *überidealisiertes* Modell der Leitungselektronen eines Metalls. So wird zum Beispiel der Einfluss des Kristallgitters völlig außer Acht gelassen. Für einfache Strukturen lässt sich dieser in erster Näherung durch eine *effektive Masse* m^* der Elektronen ins Spiel bringen. Dabei geht m^* nur in die Bahnbewegung der Elektronen ein, nicht jedoch in die Spinwechselwirkung mit dem äußeren Feld (s. Aufgabe 3.2.17). Dies bedeutet für die *Landau-Energien* (3.101):

$$E_{n\sigma}(k_z) = 2\mu_B^* B_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + z_\sigma \mu_B B_0 , \quad (3.132)$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} ; \quad \mu_B^* = \frac{e\hbar}{2m^*} .$$

Mit dieser Unterscheidung zwischen m und m^* ändern sich die Resultate (3.121) und (3.122) für das großkanonische Potential dahingehend, dass überall in den beiden Formeln μ_B durch μ_B^* und z_σ durch m^*/m zu ersetzen sind. Was die Suszeptibilitäten (3.129) und (3.130) anbetrifft, so bleibt die *Pauli-Komponente* χ_p als reiner Spinanteil unverändert, während in χ_L μ_B^{*2} statt μ_B^2 erscheint. Anstelle von (3.131) gilt dann für das Verhältnis der beiden Komponenten:

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \chi_p . \quad (3.133)$$

Bei vielen Metallen weicht m^* deutlich von m ab, sodass bisweilen auch die diamagnetische Landau-Komponente überwiegt. In der Regel sind jedoch $|\chi_L|$ und χ_p von derselben Größenordnung. Die Messung der Suszeptibilität eines Metalls ergibt stets die **Gesamt-Suszeptibilität**, die sich aus χ_L , χ_p und χ_{osz} sowie einem Beitrag der Ionenrumpfe zusammensetzt, den man als *Larmor-Suszeptibilität* χ_{Larmor} bezeichnet. Eine separate Bestimmung von χ_L oder χ_p ist deshalb nicht ganz einfach.

3.2.10 De Haas-van Alphen-Effekt

Unter dem *de Haas-van Alphen-Effekt* versteht man Oszillationen der magnetischen Suszeptibilität mit dem äußeren Magnetfeld B_0 , oder besser mit $1/B_0$. Man beobachtet diese Oszillationen auch in anderen physikalischen Größen wie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, der Magnetostriktion und dem Hall-Effekt. Die physikalische Ursache

der Oszillationen haben wir bereits in Abschn. 3.2.7 diskutiert. Ihre Manifestation in der Suszeptibilität resultiert natürlich aus dem noch nicht ausgewerteten Anteil (3.122) des großkanonischen Potentials. Drei Terme in (3.122) sind feldabhängig. Die *Magnetisierung*,

$$M_{\text{osz}}(T, B_0) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega_{\text{osz}}}{\partial B_0} \right)_{T,\mu} = M_1 + M_2 + M_3 , \quad (3.134)$$

setzt sich deshalb nach der Produktregel der Differentiation aus drei Summanden zusammen. Wie im vorangegangenen Kapitel begründet, können wir in dem uns hier interessierenden Tieftemperaturbereich $\mu \approx E_F$ annehmen. Mit den Abkürzungen

$$a(T, B_0) = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) \left(\frac{\mu_B B_0}{E_F} \right)^{1/2} , \quad (3.135)$$

$$b(T, B_0) = \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\mu_B B_0} \right) , \quad (3.136)$$

$$c(B_0) = \pi \left(\frac{E_F}{\mu_B B_0} \right) \quad (3.137)$$

lauten dann die drei Magnetisierungsanteile:

$$M_1 = -\frac{3}{2} a \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{3/2}} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\cos(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} , \quad (3.138)$$

$$M_2 = ac \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{1/2}} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\sin(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} , \quad (3.139)$$

$$M_3 = -ab \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{1/2}} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\cos(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} \coth(pb) . \quad (3.140)$$

Nochmaliges Differenzieren liefert dann die Suszeptibilität

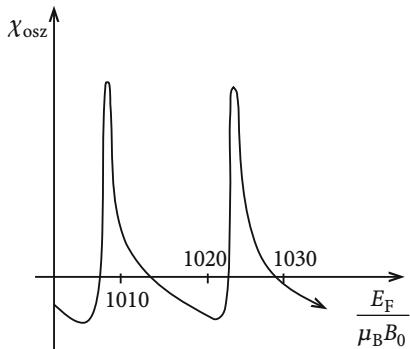
$$\chi_{\text{osz}} = \mu_0 \left(\frac{\partial M_{\text{osz}}}{\partial B_0} \right)_T . \quad (3.141)$$

Es resultiert ein recht komplizierter Ausdruck (s. Aufgabe 3.2.18). Wenn wir einmal annehmen, dass die Summen in (3.138) bis (3.140) sämtlich von derselben Größenordnung sind, dann bestimmen die Vorfaktoren deren Bedeutung. Diese sind aber für ein *entartetes* Elektronengas und *normale* Temperaturen und Felder von unterschiedlicher Größenordnung (3.124):

$$c(B_0) \gg b(T, B_0) \gg a(T, B_0) .$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

Abb. 3.12 Oszillationen der Suszeptibilität des freien Elektronengases als Funktion des inversen Magnetfeldes



Wenn wir in M_2 den Sinus nach dem Feld differenzieren, ergibt sich ein Beitrag proportional zu c^2 . Dieser wird *unter normalen Umständen* dominieren:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{osz}} &\approx \mu_0 \frac{N}{V} \frac{3}{2} \pi^2 \frac{k_B T}{B_0^2} \left(\frac{E_F}{\mu_B B_0} \right)^{1/2} \\ &\cdot \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p p^{1/2} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\cos(\pi/4 - p\pi(E_F/\mu_B B_0))}{\sinh(p\pi^2(k_B T/\mu_B B_0))}. \end{aligned} \quad (3.142)$$

Der Faktor $\cos(z_\sigma p \pi)$ geht auf den Spin des Elektrons zurück. Die anderen Terme sind samt und sonders der Bahnbewegung zuzuschreiben. Bahn- und Spinanteile der Suszeptibilität des Elektronengases verhalten sich also nicht einfach additiv, können deshalb auch nicht gesondert behandelt werden. Das war in Abschn. 3.2.6 gemeint, als wir davon sprachen, dass die dortige Annahme, dass das Magnetfeld nur an den Elektronenspin koppelt, nur *vom Ergebnis her* gerechtfertigt wird. Wir konnten so den physikalischen Ursprung des *Pauli-Spinparamagnetismus* befreit von allem *mathematischen Ballast* besser demonstrieren.

Kennzeichen des de Haas- van Alphen-Effekts sind die χ -Oszillationen mit der Periode

$$\Delta \left(\frac{1}{B_0} \right) = p^{-1} \frac{2\mu_B}{E_F}, \quad (3.143)$$

die durch den Kosinus-Term in χ_{osz} hervorgerufen werden. Abb. 3.12 zeigt ein typisches Beispiel für $T = 1 \text{ K}$ und einer Elektronendichte $r_s = 4$ (r_s ist in Aufgabe 3.2.3 definiert). Die Periode $\Delta(1/B_0)$ ist temperaturunabhängig. Die *Grundschwingung* $p = 1$ stimmt mit (3.106) überein. Die Oszillationen sind natürlich umso besser erkennbar, je größer die Periode Δ ist. Das ist der Fall bei kleinem E_F , d. h. nach (3.62) bei möglichst kleiner Elektronendichte (möglichst großes r_s). Man beachte jedoch, dass wir an mehreren Stellen der Ableitung von χ_{osz} ein *entartetes* Elektronengas vorausgesetzt haben.

Die Amplitude der Oszillationen wird ganz wesentlich durch den hyperbolischen Sinus im Nenner von (3.142) bestimmt. Er sorgt dafür, dass sie zu sehr kleinen Feldern hin wie

$$\exp\left(-p\pi^2 \frac{k_B T}{\mu_B B_0}\right)$$

abnimmt. Ferner trägt der hyperbolische Sinus dazu bei, dass die Summe in (3.142) sehr rasch konvergiert, sodass man sich häufig allein auf den $p = 1$ -Term beschränken kann.

3.2.11 Aufgaben

Aufgabe 3.2.1

Die Teilchendichte n eines idealen Fermi-Gases sei fest vorgegeben. Zeigen Sie, dass für $T \rightarrow +\infty$ das chemische Potential μ gegen $-\infty$ streben muss.

Aufgabe 3.2.2

Bei der Behandlung von hochenergetischen Fermionen sind relativistische Effekte zu berücksichtigen. Die Ein-Teilchen-Energien lauten dann:

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} .$$

Zeigen Sie, dass für die mittlere Teilchenzahl $\langle \hat{N} \rangle$ und die innere Energie U des idealen relativistischen Fermi-Gases gilt:

$$\langle \hat{N} \rangle = (2S+1) \frac{m^3 c^3}{2\pi^2 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{\sinh^2 \alpha \cosh \alpha}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \cosh \alpha) + 1} d\alpha ,$$

$$U = (2S+1) \frac{m^4 c^5}{2\pi^2 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{\sinh^2 \alpha \cosh^2 \alpha}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \cosh \alpha) + 1} d\alpha .$$

(Das chemische Potential μ enthält die Ruheenergie mc^2 !) Werten Sie die Integrale für den Fall tiefer Temperaturen aus.

Aufgabe 3.2.3

Betrachten Sie ein System von N nichtwechselwirkenden Elektronen im Volumen V ($\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$).

1. Zeigen Sie, dass für die innere Energie

$$U(T=0) = N \frac{3}{5} E_F$$

gilt.

2. Berechnen Sie die Fermi-Energie E_F für

$$N = 6 \cdot 10^{23}, \quad V = 25 \text{ cm}^3, \quad m = 9.1 \cdot 10^{-28} \text{ g}.$$

3. Drücken Sie die innere Energie $U(T=0)$ aus Teil 1 durch den dimensionslosen Dichteparameter r_s aus:

$$\frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} (a_B r_s)^3; \quad a_B = \frac{4\pi e_0 \hbar^2}{m e^2} \quad \text{Bohr'scher Radius}.$$

Benutzen Sie als Energieeinheit:

$$1 \text{ ryd} = \frac{1}{4\pi e_0} \frac{e^2}{2a_B}.$$

4. Wie hängt die Konstante d in der Zustandsdichte (3.51) mit der Fermi-Energie E_F zusammen?
5. Berechnen Sie den Nullpunktsdruck $p(T=0)$ des Fermi-Gases.

Aufgabe 3.2.4

Man betrachte einen reinen Halbleiter mit einer Bandlücke E_g zwischen Valenz- und Leitungsband. Leitungselektronen und Löcher sollen sich wie freie Fermionen mit den effektiven Massen m_e und m_L verhalten. Der Energienullpunkt falle mit der Oberkante des bei $T=0$ gefüllten Valenzbandes zusammen. Nehmen Sie für die folgenden Aufgabenstellungen an, dass die Ungleichungen

$$E_g \gg k_B T; \quad \mu \gg k_B T; \quad E_g - \mu \gg k_B T$$

erfüllt sind, was bei vielen Halbleitern noch bei hohen Temperaturen (300 K) der Fall ist.

1. Zeigen Sie, dass im hier betrachteten Bereich der Eigenleitung folgende Relation für die Elektronendichte n_e im Leitungsband und die Löcherdichte n_L im

Valenzband gilt:

$$n_e = n_L = 2 \left(\frac{\sqrt{m_e m_L} k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right).$$

2. Zeigen Sie außerdem, dass das chemische Potential μ durch

$$\mu = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_L}{m_e}$$

gegeben ist.

Aufgabe 3.2.5

Ein breitlückiger Halbleiter (Bandlücke E_g) sei mit Fremdatomen dotiert (Konzentration n_D), die zu diskreten Energieniveaus im Abstand ϵ_D unterhalb der Leitungsbandkante führen. Es gelte

$$E_g \gg \epsilon_D.$$

Die Leitungselektronen und Löcher sollen sich wie freie Fermionen mit den größtenordnungsmäßig gleichen effektiven Massen m_e und m_L verhalten. Der Energienullpunkt liege an der Valenzbandoberkante. Für die Temperatur setzen wir

$$E_g \gg k_B T$$

voraus, was im Falle breitlückiger Halbleiter sowohl für tiefe Temperaturen als auch für Zimmertemperatur zutrifft. Es sollen außerdem

$$A = \exp \frac{\mu - E_g}{k_B T} \ll 1 \quad \text{und} \quad \mu \simeq E_g$$

vorausgesetzt werden können.

1. Leiten Sie unter diesen Bedingungen die Beziehung

$$2A \left(A \exp \frac{\epsilon_D}{k_B T} + 1 \right) \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = n_D$$

ab, in der insbesondere berücksichtigt ist, dass das Valenzband als Quelle für Leitungselektronen keine Rolle spielt!

2. Zeigen Sie, dass man unter der Bedingung

$$A \exp \frac{\epsilon_D}{k_B T} \gg 1$$

für die Dichte der Leitungselektronen n_e und das chemische Potential μ die Ausdrücke

$$n_e = \sqrt{2n_D} \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/4} \exp \frac{-\epsilon_D}{2k_B T}$$

3.2 Ideales Fermi-Gas

und

$$\mu = E_g - \frac{\epsilon_D}{2} + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{4\pi^3 \hbar^3 n_D}{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}$$

erhält. Interpretieren Sie das Ergebnis!

3. Betrachten Sie nun den entgegengesetzten Grenzfall

$$A \exp \frac{\epsilon_D}{k_B T} \ll 1$$

und zeigen Sie, dass

$$n_e \approx n_D$$

und

$$\mu = E_g + k_B T \ln \frac{4\pi^3 \hbar^3 n_D}{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}$$

gilt. Auch dieses Ergebnis ist zu interpretieren!

4. Der dotierte breitlückige Halbleiter sei durch nachfolgende Materialparameter charakterisiert:

$$E_g = 2 \text{ eV}, \quad \epsilon_D = 0,02 \text{ eV}, \quad m_e = 10^{27} \text{ g}, \quad n_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

In Verbindung mit der Tieftemperaturbedingung

$$A \exp \frac{\epsilon_D}{k_B T} \gg 1$$

betrage $T = 3 \text{ K}$, und in Verbindung mit der Bedingung

$$A \exp \frac{\epsilon_D}{k_B T} \ll 1$$

sei mit $T = 300 \text{ K}$ Zimmertemperatur vorausgesetzt. Verifizieren Sie, dass bei Verwendung dieser Zahlenwerte alle oben genannten Bedingungen erfüllbar sind!

Aufgabe 3.2.6

Berechnen Sie das Tieftemperaturverhalten des chemischen Potentials eines eindimensionalen idealen Fermi-Gases.

Aufgabe 3.2.7

Leiten Sie das Tieftemperaturverhalten der freien Energie des (dreidimensionalen) idealen Fermi-Gases bis zu Termen der Größenordnung $(k_B T/E_F)^2$ ab.

Aufgabe 3.2.8

Die innerhalb eines Metalls quasifreien Leitungselektronen haben dort eine geringere potentielle Energie als im Außenraum, können dieses deshalb bei $T = 0$ nicht verlassen. Der energetische Abstand W_A zwischen dem Außenraumpotential V_0 und der Fermi-Energie E_F im Inneren des Metalls wird *Austrittsarbeit* genannt. Bei endlichen Temperaturen werden einige Elektronen, die Zustände im hochenergetischen Ausläufer der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion besetzen, das Metall verlassen können. Das Metall befindet sich in einem geschlossenen Behälter. Der nicht aus gefüllte Teil sei bei $T = 0$ Vakuum.

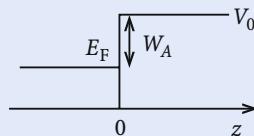


Abb. 3.13 Illustration der Austrittsarbeit eines Metalls

1. Geben Sie die Zustandsdichte der Elektronen im Außenraum an. Wie lauten dort die mittleren Besetzungs zahlen $\langle \hat{n}_{k\sigma}^{(a)} \rangle$? ($\sigma = \uparrow$ oder \downarrow für die beiden möglichen Spinprojektionen.)
2. Bestimmen Sie die Elektronendichte n_a außerhalb des Metalls bei der Temperatur T (\rightarrow Dampfdruck der Metallelektronen).
3. Nehmen Sie an, dass das Metall den Halbraum $z < 0$ besetzt. Berechnen Sie die Emissionsstromdichte:

$$j_z = \frac{-e}{V} \sum_{k,\sigma} \frac{\hbar k_z}{m} \langle \hat{n}_{k\sigma}^{(a)} \rangle .$$

Es sollte sich die bekannte *Richardson-Formel* ((1.47), Bd. 5 Teil 1) ergeben.

Aufgabe 3.2.9

N nicht wechselwirkende Spin- $\frac{1}{2}$ -Fermionen seien in ihrer Bewegung an eine Kugeloberfläche (Radius R) gebunden.

3.2 Ideales Fermi-Gas

1. Wie lautet der Ein-Teilchen-Hamilton-Operator?
2. Es sei die Grundzustandsenergie

$$E^{(0)} = \frac{27\hbar^2}{mR^2}$$

gemessen worden. Berechnen Sie die Fermi-Energie $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$ und die Teilchenzahl N .

Aufgabe 3.2.10

Gegeben sei ein System von N nicht wechselwirkenden, extrem relativistischen Fermionen im Volumen V mit den Ein-Teilchen-Energien:

$$\sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + m^2 c^4} \longrightarrow cp = \epsilon(k) .$$

1. Berechnen Sie die Zustandsdichte $D(E)$ des Fermi-Gases.
2. Nichtrelativistisch gilt (3.45) für den Zusammenhang zwischen Druck und innerer Energie. Zeigen Sie, dass im Fall extrem relativistischer Fermionen statt dessen

$$U = 3pV$$

gefunden wird.

3. Berechnen Sie den Nullpunktsdruck.

Aufgabe 3.2.11

Berechnen Sie für das extrem relativistische, *entartete* Fermi-Gas die Temperaturabhängigkeiten

1. des chemischen Potentials μ ,
2. der inneren Energie U ,
3. der Wärmekapazität.

Vergleichen Sie mit den nichtrelativistischen Ergebnissen.

Aufgabe 3.2.12

Berechnen Sie die Zustandsdichte freier Fermionen (Spin S) im homogenen Magnetfeld $\mathbf{B} = Be_z$ unter der Voraussetzung, dass das Feld nur an den Spin koppelt.

Aufgabe 3.2.13

Berechnen Sie für ein *entartetes* System freier Elektronen im homogenen Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = B_0 e_z$ die Feld- und Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials μ bis zu Termen der Größenordnung $(k_B T/E_F)^2$ bzw. $(\mu_B B_0/E_F)^2$. Setzen Sie dabei vereinfachend voraus, dass das Feld nur an den Spin koppelt.

Aufgabe 3.2.14

Zeigen Sie, dass sich

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta \left[x - \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]$$

wie folgt als Fourier-Reihe schreiben lässt:

$$f(x) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} (-1)^p e^{i 2\pi p x} .$$

Aufgabe 3.2.15

Zur Berechnung des oszillatorischen Anteils des großkanonischen Potentials freier Elektronen im Magnetfeld benötigt man das Integral (s. (3.119)):

$$I_p = \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \hat{f}'_-(\epsilon) \cos \left(2\pi p \epsilon - \frac{\pi}{4} \right) ,$$

wobei \hat{f}'_- die Ableitung der Fermi-Funktion ist:

$$\hat{f}'_-(\epsilon) = \frac{d}{d\epsilon} \left\{ 1 + \exp[b(\epsilon - \mu_0)] \right\}^{-1} .$$

Berechnen Sie I_p mithilfe des Residuensatzes.

Aufgabe 3.2.16

Betrachten Sie ein System von N nicht miteinander wechselwirkenden, *spinlosen* Elektronen in einem homogenen Feld $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$.

1. Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme Z_1 eines einzelnen Elektrons.
2. Die Temperatur sei so hoch, dass auf das N -Elektronensystem näherungsweise *Boltzmann-Statistik* angewendet werden kann. Dies bedeutet insbesondere für die kanonische Zustandssumme:

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} .$$

Berechnen Sie das mittlere magnetische Moment m .

Aufgabe 3.2.17

Berechnen Sie für ein **nicht**-entartetes Elektronengas, auf das sich wie in der vorangegangenen Aufgabe *Boltzmann-Statistik* anwenden lässt, die magnetische *Nullfeld-Suszeptibilität*:

$$\chi(T) = \frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial B_0} \right)_T (B_0 \rightarrow 0) .$$

Nehmen Sie zur Unterscheidung von Bahn- und Spinanteilen an, dass die Bahnbewegung des Elektrons mit einer von m verschiedenen *effektiven Masse* m^* erfolgt.

Aufgabe 3.2.18

Berechnen Sie explizit den *oszillatorischen Anteil* der Suszeptibilität eines freien Elektronengases im homogenen Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$.

3.3 Ideales Bose-Gas

Nach dem *idealen Fermi-Gas* sollen nun die Eigenschaften des Systems aus N nicht miteinander wechselwirkenden Bosonen (Spin S) im Volumen V untersucht werden. Wir wissen aus Abschn. 3.1, dass trotz fehlender Wechselwirkungen die kanonische Zustandssumme des N -Teilchen-Systems nicht einfach faktorisiert, wie es in der klassischen *Boltzmann-Statistik* der Fall wäre. Die aus dem *Prinzip der Ununterscheidbarkeit* folgende Symme-

triebedingung für Viel-Bosonen-Zustände hat sehr weit reichende Konsequenzen. Das erkennen wir bereits an den allgemeinen Zustandsgleichungen (Abschn. 3.3.1), die wir zunächst in voller Analogie zu denen des *idealen Fermi-Gases* (Abschn. 3.2.1) diskutieren werden. Bei der Untersuchung des *klassischen Grenzfalles* $z \ll 1$ (Abschn. 3.3.2) stoßen wir auf Korrekturterme zur klassischen, idealen Gasgleichung, die eine formale Ähnlichkeit mit denen haben, die in einem realen Gas aus einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den Teilchen resultieren. – Die spektakulärste Konsequenz der quantenmechanischen Symmetrieverteilung ist die *Bose-Einstein-Kondensation* (Abschn. 3.3.3), die alle Erscheinungsformen eines Phasenübergangs erster Ordnung trägt, und das in einem System **nicht**-wechselwirkender Teilchen. – Wichtige Anwendungsbeispiele für die Theorie dieses Kapitels sind das *Photonen-* und das *Phononengas* (Abschn. 3.3.6, 3.3.7).

3.3.1 Zustandsgleichungen

Ausgangspunkt für die Ableitung der *thermischen* und der *kalorischen* Zustandsgleichung des idealen Bose-Gases ist das großkanonische Potential (3.21). (Wir lassen den Index (+) zur Kennzeichnung von Bosonen-Größen und -Funktionen weg, da es in diesem Kapitel ausschließlich um solche geht.) Gedacht ist im Folgenden an nichtrelativistische Bosonen mit einem Spin S und denselben isotropen Ein-Teilchen-Energien

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (3.144)$$

die wir auch für das ideale Fermi-Gas in Abschn. 3.2 benutzt haben. Man beachte, dass einige Details der anstehenden Resultate von dieser Wahl für $\epsilon(\mathbf{k})$ beeinflusst sein werden. Für das Photonengas zum Beispiel werden wir (3.144) durch andere Ausdrücke zu ersetzen haben. – Die kleinste Ein-Teilchen-Energie (3.144) ist Null. Wie im Anschluss an (3.31) bereits begründet, muss das chemische Potential dann

$$-\infty < \mu < 0 \quad (3.145)$$

erfüllen. – Das Bose-Gas befindet sich in einem Quader vom Volumen $V = L_x L_y L_z$ mit *periodischen Randbedingungen* für die Wellenfunktion. Im asymptotisch großen System ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V \rightarrow n = \text{endlich}$) können wir dann wie in (3.37) Summen durch Integrale ersetzen. Ferner besitzt das ideale Bose-Gas exakt dieselbe *Zustandsdichte* (3.50) wie das in Abschn. 3.2 diskutierte ideale Fermi-Gas.

Bei der Ersetzung von Summen durch Integrale, zum Beispiel im großkanonischen Potential, kann es beim Bose-Gas eine Schwierigkeit geben, nämlich dann, wenn sich das chemische Potential μ dem Wert 0 zu stark nähert. Nach (3.29) gilt unter der Vorausset-

3.3 Ideales Bose-Gas

zung $-\beta\mu \ll 1$ für die Besetzung des energetisch tiefsten Ein-Teilchen-Niveaus ($\epsilon(\mathbf{0}) = 0$):

$$\langle \hat{n}_{0m_s} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{1}{1 - \beta\mu + \dots - 1} \approx -\frac{1}{\beta\mu} .$$

$\langle \hat{n}_{0m_s} \rangle$ kann also beliebig große, makroskopische Werte annehmen. Andererseits verschwindet die Zustandsdichte $D(E) \sim \sqrt{E}$ bei der Energie Null. Da besteht offenkundig eine ernsthafte Fehlerquelle. Ersetzen wir nämlich die Summe $\sum_r \dots$ zum Beispiel durch $\int dE D(E) \dots$, so bekommt der Grundzustand das Gewicht Null, wird also, obwohl eventuell makroskopisch besetzt, gar nicht berücksichtigt. Wegen des *Pauli-Prinzips* ($0 \leq \langle \hat{n}_r \rangle \leq 1$) tritt dieses Problem in Fermi-Systemen **nicht** auf. Wir lösen es für das Bose-System dadurch, dass wir die Beiträge des Grundzustands gesondert herausziehen. Dies bedeutet für das großkanonische Potential (3.21):

$$\beta \Omega(T, V, z) = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \ln(1 - z e^{-\beta\epsilon(\mathbf{k})}) + (2S+1) \ln(1-z) . \quad (3.146)$$

Der Faktor $(2S+1)$ resultiert aus der Spinentartung.

Bevor wir (3.146) auswerten, sollten wir uns vergewissern, dass das *Herausziehen* des Grundzustandsbeitrags wirklich ausreicht. Bei periodischen Randbedingungen gilt für die Ein-Teilchen-Energien ($L_x = L_y = L_z = L$):

$$\epsilon(\mathbf{k}) \longrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) ; \quad n_{x,y,z} \in \mathbb{Z} .$$

Im asymptotisch großen System rückt die niedrigste angeregte Energie

$$\epsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} \quad (L^2 = V^{2/3})$$

beliebig nahe an die Grundzustandsenergie Null heran. Es ist also durchaus nicht selbstverständlich, dass wir in (3.146) nur den Grundzustandsbeitrag *herauszupicken* haben. Wir überprüfen deshalb den Beitrag des ersten angeregten Zustands. In dem hier interessierenden Bereich gilt

$$\langle \hat{n}_{0m_s} \rangle \approx -\frac{1}{\beta\mu} = \gamma N ,$$

wobei γ eine Zahl von der Größenordnung 1 ist. Ferner lässt sich abschätzen:

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_{1m_s} \rangle &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_1 - \mu)} - 1} \approx \frac{1}{\beta\epsilon_1 - \beta\mu} , \\ \beta\epsilon_1 &= \frac{\hbar^2}{2m} \beta \frac{4\pi^2}{V^{2/3}} = \left(\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi^2 n^{2/3} \beta \right) \frac{1}{N^{2/3}} \\ &= (\pi\lambda^2 n^{2/3}) \frac{1}{N^{2/3}} \equiv \alpha \frac{1}{N^{2/3}} . \end{aligned}$$

Die Teilchenzahldichte n ist nach Voraussetzung endlich. Quantenphänomene werden relevant, wenn die de Broglie-Wellenlänge λ in die Größenordnung des mittleren Teilchenabstandes ($\sim (V/N)^{1/3} = n^{-1/3}$) kommt. Die Zahl α wird also in unserem Fall hier ebenfalls von der Größenordnung 1 sein. Dies bedeutet:

$$\frac{\langle \hat{n}_{1m_s} \rangle}{\langle \hat{n}_{0m_s} \rangle} \approx \frac{1}{\alpha \gamma N^{1/3} + 1} \approx N^{-1/3}. \quad (3.147)$$

In dem Gebiet, in dem das *Herausziehen* der beiden Terme für das großkanonische Potential (3.146) von Bedeutung sein könnte, ist demnach $\langle \hat{n}_{1m_s} \rangle$ um einen riesigen Faktor ($\sim 10^{-7}$) kleiner als $\langle \hat{n}_{0m_s} \rangle$, fällt also überhaupt nicht ins Gewicht. Das gilt erst recht für die Beiträge der noch höher angeregten Zustände. Das ist ein wichtiger Punkt, auf den wir in Abschn. 3.3.3 noch einmal zurückkommen werden. Gleichung (3.146) ist also der korrekte Ansatz für das großkanonische Potential des idealen Bose-Gases.

Das weitere Vorgehen ist nun völlig analog dem für das Fermi-Gas in Abschn. 3.2.1. Mit der auch dort benutzten Substitution,

$$x = \hbar k \sqrt{\frac{\beta}{2m}},$$

und der Definition (1.137) für die *thermische de Broglie-Wellenlänge* λ , geht (3.146) über in

$$\beta \Omega(T, V, z) = \frac{2S+1}{\lambda^3} \frac{4V}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - z e^{-x^2}) + (2S+1) \ln(1-z).$$

Mithilfe der Reihenentwicklung des Logarithmus,

$$\ln(1-y) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{y^n}{n} \quad (|y| < 1),$$

werten wir das verbleibende Integral aus:

$$\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - z e^{-x^2}) = - \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}}.$$

Der Rechengang ist mit dem im Anschluss an (3.39) durchgeführten praktisch identisch. Wir definieren:

$$g_{5/2}(z) = - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - z e^{-x^2}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}}, \quad (3.148)$$

$$g_{3/2}(z) = z \frac{d}{dz} g_{5/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} \quad (3.149)$$

3.3 Ideales Bose-Gas

(vgl. (3.40), (3.41)). Damit lautet das großkanonische Potential des idealen Bose-Gases:

$$\beta \Omega(T, V, z) = -\frac{2S+1}{\lambda^3} V g_{5/2}(z) + (2S+1) \ln(1-z). \quad (3.150)$$

Bis auf den additiven Zusatzterm ist das formal dieselbe Beziehung wie (3.42) für Fermionen, lediglich die Funktion $f_{5/2}(z)$ wurde durch $g_{5/2}(z)$ ersetzt. Für den Druck p folgt aus (3.150) wegen $\Omega = -pV$ unmittelbar:

$$\beta p = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{2S+1}{V} \ln(1-z). \quad (3.151)$$

Das ist noch nicht die *thermische Zustandsgleichung*. Es muss die Fugazität z noch durch die Teilchendichte n ausgedrückt werden. Dazu benutzen wir (2.80):

$$n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} = z \left(\frac{\partial}{\partial z} \beta p \right)_{T,V} = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{2S+1}{V} \frac{z}{1-z}. \quad (3.152)$$

Die Kombination der beiden Beziehungen (3.151) und (3.152) führt zur **thermischen Zustandsgleichung**. Der letzte Summand in (3.152) stellt den Anteil des Grundzustands an der Teilchendichte dar,

$$\frac{1}{V} \langle \hat{n}_{0m_s} \rangle = \frac{1}{V} \frac{1}{z^{-1} - 1} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \equiv \frac{n_0}{2S+1} \quad (3.153)$$

$$(m_s = -S, -S+1, \dots, +S),$$

und kann, wie erwähnt, makroskopisch groß werden. Dieses Phänomen wird als *Bose-Einstein-Kondensation* bezeichnet, dessen eingehende Untersuchung in Abschn. 3.3.3 vorgenommen wird.

Zur *kalorischen Zustandsgleichung* kommen wir über die innere Energie U (2.85):

$$U = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{z,V} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \beta \Omega(T, V, z) \right)_{z,V}.$$

Setzen wir (3.150) ein, so folgt:

$$U = \frac{3}{2} k_B T V \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (3.154)$$

Die innere Energie des idealen Bose-Gases hat damit formal dieselbe Gestalt wie die des idealen Fermi-Gases in (3.45). Eliminieren wir aus den Gleichungen (3.152) und (3.154) die Fugazität z , so ergibt sich die **kalorische Zustandsgleichung** des idealen Bose-Gases.

Kombination von (3.151) mit (3.154) liefert für U und pV den Zusammenhang,

$$U = \frac{3}{2} pV + \frac{3}{2} k_B T (2S+1) \ln(1-z), \quad (3.155)$$

der sich durch den zweiten Summanden von dem des klassischen idealen Gases und des idealen Fermi-Gases (3.45) unterscheidet.

3.3.2 Klassischer Grenzfall

Wir wollen auch für das ideale Bose-Gas zunächst den Grenzfall $z \ll 1$ untersuchen, für den wegen

$$\langle \hat{n}_r \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_r} - 1} \approx z e^{-\beta \epsilon_r} \ll 1$$

alle Niveaus nur sehr schwach besetzt sind. Die Wahrscheinlichkeit von Doppelbesetzungen ist praktisch Null. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass sich in dieser Grenze die Unterschiede von Bose-, Fermi- und Boltzmann-Statistik *verwaschen*. In den Reihenentwicklungen (3.148) und (3.149) kann man sich auf die ersten beiden Terme beschränken:

$$g_{5/2}(z) \approx z + \frac{z^2}{2^{5/2}} ; \quad g_{3/2}(z) \approx z + \frac{z^2}{2^{3/2}} .$$

Damit folgt in allererster Näherung für die Teilchendichte (3.152):

$$n\lambda^3 \approx (2S+1)z^{(0)} \left(1 + \frac{\lambda^3}{V} \right) ,$$

$$z^{(0)} \approx \frac{n\lambda^3}{(2S+1)(1+\lambda^3/V)} .$$

Wie beim idealen Fermi-Gas (3.47) liegt der *klassische Grenzfall* $z \ll 1$ also bei

$$n\lambda^3 \ll 1$$

vor, d. h. bei **kleiner Teilchendichte** und kleiner de Broglie-Wellenlänge, wobei letzteres **hohe Temperatur** bedeutet. Wenn aber $n\lambda^3 \ll 1$ ist, dann gilt erst recht: $\lambda^3/V \ll 1$. Damit ist auch der *Korrekturterm* in (3.152) selbstverständlich vernachlässigbar. Für $z \ll 1$ wäre ja auch das *Herausziehen* des Grundzustandsbeitrages gar nicht nötig gewesen. Dieses haben wir im letzten Abschnitt nur für die problematische Grenze $\mu \rightarrow 0$ bzw. $z \rightarrow 1$ motiviert, in der der Grundzustand makroskopisch besetzt sein kann. – Wir können also schreiben:

$$z^{(0)} \approx \frac{n\lambda^3}{2S+1} .$$

Dasselbe Resultat hatten wir in Abschn. 3.2.2 für Fermionen gefunden. Um zur nächsthöheren Korrektur zu gelangen, benutzen wir dieses Ergebnis noch einmal in dem Ausdruck (3.152) für die Teilchendichte:

$$z^{(0)} \approx \frac{n\lambda^3}{2S+1} \approx z^{(1)} \left(1 + \frac{z^{(1)}}{2^{3/2}} \right) .$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Dies ergibt:

$$z^{(1)} \approx z^{(0)} \left(1 - \frac{z^{(0)}}{2^{3/2}} \right).$$

Setzen wird dieses nun in die Beziehung (3.151) für den Druck des idealen Bose-Gases ein, so erhalten wir eine Zustandsgleichung:

$$pV = \langle \hat{N} \rangle k_B T \left[1 - \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}(2S+1)} \right], \quad (3.156)$$

die sich von dem Analogon (3.48) des Fermi-Gases nur durch das Vorzeichen vor der *Quantenkorrektur* unterscheidet. – Wenn man zum Vergleich die Zustandsgleichung **realer** Gase inspiert, so kommt man durch Berücksichtigung der Teilchenwechselwirkungen zu formal ähnlichen Korrekturen zur idealen Gasgleichung (s. *van der Waals - Gas*, (1.14) in Bd. 4). Man erkennt dann, dass die durch das *Prinzip der Ununterscheidbarkeit* an N -Teilchen-Zustände gestellten Symmetrieverbindungen (3.3) sich beim idealen Fermi-Gas wie eine Abstoßung, beim idealen Bose-Gas wie eine Anziehung zwischen den Teilchen auswirken. Zahlenmäßig sind die *Quantenkorrekturen* in (3.48) und (3.156) allerdings noch viel kleiner als die üblichen, aus der Wechselwirkung resultierenden Korrekturterme.

3.3.3 Bose-Einstein-Kondensation

Wesentlich interessanter als der im vorigen Abschnitt diskutierte *klassische Grenzfall* $z \ll 1$ ($n\lambda^3 \ll 1$) ist der Bereich hoher Teilchendichten und tiefer Temperaturen, in dem wirklich gravierende Unterschiede zum idealen Fermi-Gas und zum klassischen idealen Gas auftreten. Man spricht bei solchen Randbedingungen, die quantenmechanische Aspekte besonders stark wirksam werden lassen, von einem *entarteten* Bose-Gas.

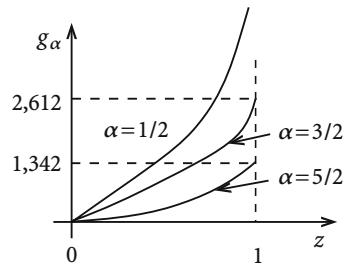
Damit die Gleichung (3.151) für den Druck des idealen Bose-Gases als *thermische Zustandsgleichung* verstanden werden kann, müssen wir mithilfe der Beziehung (3.152) die Fugazität z eliminieren, d. h. als Funktion von Temperatur T und Teilchendichte n darstellen. Dabei wird die Funktion $g_{3/2}(z)$ eine wichtige Rolle spielen, wobei allerdings wegen $-\infty < \mu \leq 0$ nur der Bereich $0 < z < 1$ interessiert. Die Funktionen

$$g_\alpha(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\alpha} \quad (3.157)$$

sind miteinander durch

$$g_{\alpha-1}(z) = z \frac{d}{dz} g_\alpha(z) \quad (3.158)$$

Abb. 3.14 Qualitativer Verlauf der für das ideale Bose-Gas wichtigen Funktionen (3.157) als Funktion der Fugazität z



verknüpft und stellen im Intervall $0 \leq z \leq 1$ positive, monoton wachsende Funktionen dar. Für $z = 1$ sind sie mit der *Riemann'schen ζ-Funktion* (3.70) identisch:

$$g_{5/2}(1) = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,342 ; \quad g_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612 . \quad (3.159)$$

$g_{1/2}(z)$ divergiert für $z = 1$. Demnach ist $g_{3/2}(z)$ für $z = 1$ zwar endlich, besitzt dort aber eine vertikale Tangente.

Wir schreiben nun (3.152) in der Form

$$n_0 = n - \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) , \quad (3.160)$$

wobei n_0 nach (3.153) die Teilchendichte des $(2S+1)$ -fach entarteten, tiefsten Ein-Teilchen-Energieniveaus $\epsilon(\mathbf{k} = 0) = 0$ ist. Da $g_{3/2}(z)$ für $0 < z \leq 1$ auf das Zahlenintervall $[0; 2,612]$ beschränkt ist, sind Temperaturen T und Teilchendichten n denkbar, für die

$$n > \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(1)$$

gilt. Dann ist aber $n_0 > 0$, d. h., ein endlicher (*makroskopischer*) Anteil der Bosonen besetzt das Grundzustandsniveau. Nach unseren Vorüberlegungen in Abschn. 3.3.1 muss in einem solchen Fall $|\beta\mu|$ sehr dicht bei Null liegen. Dieses Phänomen wird

► **Bose-Einstein-Kondensation**

genannt. An sich wäre an dieser *makroskopischen* Grundzustandsbesetzung nichts Besonderes, wenn sie bei Temperaturen einsetzen würde, für die

$$k_B T < \epsilon_1 - \epsilon(\mathbf{k} = 0) = \epsilon_1$$

gilt, wobei ϵ_1 das erste *angeregte* Niveau ist. Mit den Überlegungen nach Gleichung (3.146) lässt sich dieses für makroskopische Systeme zu $T < 10^{-20}$ K etwa abschätzen. Die Zustände eines Bose-Systems unterliegen keiner Besetzungsbeschränkung, wie sie das Pauli-Prinzip

3.3 Ideales Bose-Gas

den Fermi-Systemen auferlegt. Bei $T = 0$ sollten in der Tat **alle** Teilchen des idealen Bose-Gases das niedrigste Energieniveau bevölkern. Das Spektakuläre an der *Bose-Einstein-Kondensation* ist jedoch, dass die Besetzung des Grundzustands schon bei wesentlich höheren Temperaturen einsetzt.

Der Übergang ins **Kondensationsgebiet** wird durch die Bedingung

$$n\lambda^3 \stackrel{!}{=} (2S+1)g_{3/2}(1) \quad (3.161)$$

reguliert. Dadurch wird bei fester Teilchendichte,

$$\lambda_c^3 = \frac{2S+1}{n} g_{3/2}(1) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T_C} \right)^{3/2},$$

eine **kritische Temperatur** T_C definiert:

$$k_B T_C(n) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{(2S+1)g_{3/2}(1)} \right)^{2/3}. \quad (3.162)$$

Bei fester Temperatur T bestimmt (3.161) eine **kritische Teilchendichte** n_C :

$$n_C(T) = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(1) = (2S+1) \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(1) \quad (3.163)$$

Da n umgekehrt proportional zur dritten Potenz des mittleren Teilchenabstandes ist, wird aus den beiden letzten Beziehungen klar, dass die *Kondensation* dann einsetzt, wenn die *thermische de Broglie-Wellenlänge* λ in die Größenordnung des mittleren Teilchenabstandes kommt.

Vergleicht man die kritische Temperatur T_C des idealen Bose-Gases mit der in (3.64) definierten *Fermi-Temperatur* T_F des idealen Fermi-Gases, so findet man für $S = 1/2$ -Fermionen der Masse m_f und für $S = 0$ -Bosonen der Masse m_b bei gleicher Teilchendichte:

$$\frac{T_F}{T_C} = \frac{1}{4\pi} \left(3\pi^2 g_{3/2}(1) \right)^{2/3} \frac{m_b}{m_f} \approx 1,45 \frac{m_b}{m_f}.$$

Bei gleichen Massen wären die beiden Temperaturen von derselben Größenordnung. Für die *Prototypen* Leitungselektronen und ${}^4\text{He}$ -Atome ist allerdings das Massenverhältnis $m_b/m_f \approx 8 \cdot 10^3$. Da Fermi-Temperaturen in der Regel *einige* 10^4 K betragen, liegt T_C aber immer noch bei *einigen Kelvin*. Nimmt man die Masse des ${}^4\text{He}$ -Atoms und die empirische Dichte von flüssigem ${}^4\text{He}$, so ergibt sich aus (3.162):

$$T_C \approx 3.13 \text{ K} \quad ({}^4\text{He}). \quad (3.164)$$

Abb. 3.15 Graphische Lösung für die Fugazität des idealen Bose-Gases als Funktion der Temperatur T und der Teilchendichte n

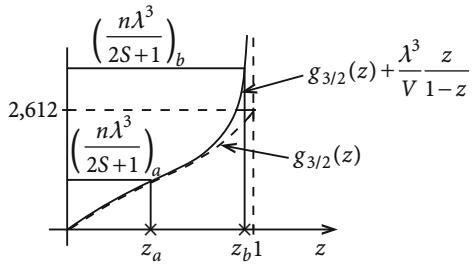
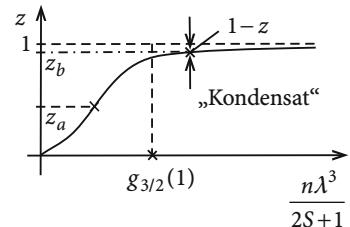


Abb. 3.16 Fugazität des idealen Bose-Gases als Funktion von Temperatur und Teilchendichte



Auf jeden Fall ist T_C noch zu groß, um den Übergang der Bosonen in den Grundzustand *normal* erklären zu können. Er hat vielmehr den Charakter eines echten **Phasenübergangs**, wovon wir uns im Folgenden überzeugen wollen.

Dazu müssen wir uns zunächst eine Vorstellung darüber verschaffen, wie die Fugazität z als Funktion von T und n aussieht. Trägt man für festes T und n die Größe $g_{3/2}(z) + \lambda^3 z / [V(1-z)]$ als Funktion von z auf, so liefert der Schnittpunkt mit der Konstanten $n\lambda^3/(2S+1)$ nach (3.152) gerade die zu dem vorgegebenen T und n gehörige Fugazität z . Das ist in Abb. 3.15 für ein großes, aber endliches Volumen V schematisch dargestellt.

Wir können uns so Schritt für Schritt *graphisch* z als Funktion von T und n , aber festem V , verschaffen. Die Lösung z_b stammt aus dem *Kondensationsgebiet*, da

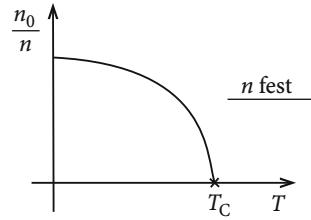
$$\left(\frac{n\lambda^3}{2S+1}\right)_b > g_{3/2}(1)$$

ist. Gehen wir nun in den *thermodynamischen Limes* ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $n \rightarrow$ endlich; s. Abschn. 4.5), so muss trotz $V \rightarrow \infty$ der Korrekturterm $\lambda^3 z / [V(1-z)]$ endlich bleiben, um $(n\lambda^3/(2S+1))_b$ zu realisieren. Dies bedeutet aber, dass sich im *Kondensationsgebiet* ($1-z$) beim Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ wie $1/V$ verhalten muss. Wir können somit für sehr große V ($V \rightarrow \infty$) approximativ schreiben:

$$z = \begin{cases} \text{Lösung zu: } \frac{n\lambda^3}{2S+1} = g_{3/2}(z), & \text{falls } \frac{n\lambda^3}{2S+1} < g_{3/2}(1), \\ 1, & \text{falls } \frac{n\lambda^3}{2S+1} \geq g_{3/2}(1). \end{cases} \quad (3.165)$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Abb. 3.17 Besetzungsdichte des Grundzustandsniveaus des idealen Bose-Gases als Funktion der Temperatur



Außerhalb des *Kondensationsgebietes* (obere Zeile in (3.165)) ist wegen $V \rightarrow \infty$ der Korrekturterm $\lambda^3 z / [V(1-z)]$ unbedeutend. Dieses Ergebnis können wir nun in (3.160) verwenden, um Aussagen über die Besetzung des Grundzustands zu gewinnen:

$$\frac{n_0}{n} \approx 0, \quad \text{falls } \frac{n\lambda^3}{2S+1} < g_{3/2}(1), \quad (3.166)$$

$$\begin{aligned} \frac{n_0}{n} &\approx 1 - \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{3/2}(1) = 1 - \frac{\lambda_C^3}{\lambda^3} \\ &= 1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}, \quad \text{falls } \frac{n\lambda^3}{2S+1} \geq g_{3/2}(1). \end{aligned} \quad (3.167)$$

Dieses Verhalten erinnert nun aber sehr stark an einen **Phasenübergang** und das bemerkenswerterweise in einem System von nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen. Für $0 < T < T_C$ lässt sich ein Gemisch von zwei Phasen annehmen. Die eine Phase (*Kondensat*) wird von dem makroskopischen Anteil N_0 der insgesamt N Bosonen gebildet, die das tiefste Energieniveau $\epsilon(\mathbf{k} = 0) = 0$ besetzen:

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right]. \quad (3.168)$$

Die andere Phase, die wir *gasförmig* nennen wollen, wird von den restlichen Teilchen gebildet, die sich in angeregten ($\mathbf{k} \neq 0$)-Niveaus befinden:

$$N_1 = N - N_0 = N \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}. \quad (3.169)$$

Die Abschätzung (3.147) macht zudem klar, dass sich diese N_1 Bosonen *asymptotisch dünn* über die angeregten Zustände verteilen, d. h., die Besetzungszahl eines einzelnen Niveaus ist praktisch Null. Für $T > T_C$ gilt das auch für das ($\mathbf{k} = 0$)-Niveau (3.166). Für $T = 0$ sind **alle** Teilchen im energetisch tiefsten Zustand. Genau dieses Phänomen (3.168) wird als *Bose-Einstein-Kondensation* bezeichnet. Wir werden im nächsten Abschnitt die Analogie zum Phasenübergang noch weiter vertiefen können.

3.3.4 Isothermen des idealen Bose-Gases

Die Idee des *Phasengemischs* im *Kondensationsgebiet* weist eine starke Analogie zum Gas-Flüssigkeits-Phasenübergang auf. Ferner führt die abrupte Änderung von n_0 bei T_C zu Diskontinuitäten in den thermodynamischen Größen. Wir werden sehen, dass aus diesem Grund die thermodynamischen Potentiale des idealen Bose-Gases oberhalb und unterhalb des Übergangspunktes (T_C, n_C) durch zwei **verschiedene** analytische Ausdrücke dargestellt werden. Auch das ist typisch für einen Phasenübergang, wie in Kap. 4 gezeigt werden wird.

Wir untersuchen die **thermische Zustandsgleichung** des idealen Bose-Gases für das asymptotisch große System ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, n \rightarrow$ endlich). Ausgangspunkt ist Gleichung (3.151), in der der zweite Term auf der rechten Seite für $V \rightarrow \infty$ verschwindet:

$$\frac{2S+1}{V} \ln(1-z) \xrightarrow[V \rightarrow \infty]{} 0. \quad (3.170)$$

Für $z < 1$, also $n < n_C$, ist das trivial, für das *Kondensationsgebiet* $n \geq n_C$ wegen $z \rightarrow 1$ dagegen keineswegs. Wir hatten uns jedoch im letzten Abschnitt bei der *graphischen Lösung* für $z(T, n)$ klar gemacht, dass sich im *Kondensationsgebiet* $(1-z)$ wie $1/V$ verhält. Der obige Ausdruck strebt also wie $\ln V/V$ für $V \rightarrow \infty$ gegen Null.

Mit (3.151) und (3.165) gilt somit für den Druck des idealen Bose-Gases:

$$\beta p = \begin{cases} \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & \text{für } n < n_C, \\ \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & \text{für } n > n_C. \end{cases} \quad (3.171)$$

Im *Kondensationsgebiet* ist der Druck also von dem Volumen bzw. der Teilchendichte unabhängig und lediglich eine Funktion der Temperatur. Das ist aber nicht anders beim Phasenübergang zwischen Gas und Flüssigkeit. Die *Phasengrenzkurve* im $p - (1/n)$ -Diagramm erhalten wir durch Elimination der Temperatur aus den beiden *kritischen* Gleichungen:

$$p_C(T) = k_B T \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(1), \quad (\text{Dampfdruck}) \quad (3.172)$$

$$n_C(T) = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(1). \quad (3.173)$$

Mit

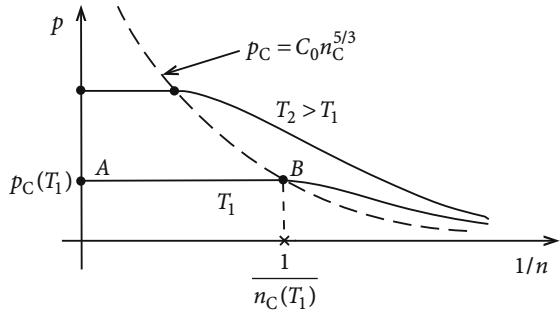
$$C_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{(2S+1)g_{5/2}(1)}{\left[(2S+1)g_{3/2}(1)\right]^{5/3}} \quad (3.174)$$

gilt offenbar:

$$p_C = C_0 n_C^{5/3}. \quad (3.175)$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Abb. 3.18 Isothermen des idealen Bose-Gases



Die

► Isothermen des idealen Bose-Gases

weisen damit in der Tat eine starke Ähnlichkeit mit denen des Gas-Flüssigkeits-Systems auf.

Im *Zwei-Phasen-Gebiet* zwischen A und B liegt ein Gemisch aus einer *gasförmigen* Phase der Zusammensetzung B und einem *Kondensat* der Zusammensetzung A vor. Das *Kondensat* besitzt die Dichte ∞ bzw. das *spezifische Volumen* (Volumen pro Teilchen) $v = 1/n = 0$. Das *Gas* hat im Übergangsgebiet die Dichte n_C .

Im Bereich $1/n > 1/n_C$ liegt nur *Gas* vor. Da z nach unserer *graphischen Lösung* im vorigen Kapitel in der *Gas-Phase* mit kleiner werdender Teilchendichte n bei fester Temperatur monoton abnimmt und somit auch $g_{5/2}(z)$, ergibt sich nach (3.171) eine stetige Abnahme des Drucks mit wachsendem spezifischen Volumen $v = 1/n$.

Da die *Bose-Einstein-Kondensation* also offenbar die charakteristischen Merkmale eines Phasenübergangs erster Ordnung aufweist, sollte sich auch ein Analogon zur **Clausius-Clapeyron-Gleichung** ((4.19), Bd. 4) finden lassen:

$$\frac{dp_C}{dT} = \frac{\Delta Q}{T \Delta v} . \quad (3.176)$$

Leiten wir den *Dampfdruck* (3.172) nach der Temperatur ab, so ergibt sich:

$$\frac{dp_C}{dT} = \frac{5}{2} k_B \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \stackrel{(3.173)}{=} \frac{5}{2} k_B \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} n_C .$$

Nun gilt für die Differenz der spezifischen Volumina der beiden koexistierenden Phasen:

$$\Delta v = v_C - 0 = v_C = \frac{1}{n_C} .$$

Damit ist also die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* (3.176) formal erfüllt, wenn wir als *latente Umwandlungswärme* pro Teilchen definieren:

$$\Delta Q = \frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}. \quad (3.177)$$

Die Analogie der Bose-Einstein-Kondensation zum Phasenübergang erster Ordnung wird vollständig, wenn wir die Umwandlungswärme noch durch die Entropiedifferenz ΔS der koexistierenden Phasen in der Form $N\Delta Q = T\Delta S$ ausdrücken können. Dazu untersuchen wir im nächsten Abschnitt die thermodynamischen Potentiale des idealen Bose-Gases.

3.3.5 Thermodynamische Potentiale

Wir beginnen mit der **inneren Energie** U , die wir für das ideale Bose-Gas im *thermodynamischen Limes* ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, n \rightarrow$ endlich) angeben wollen. Da U , wie auch alle anderen thermodynamischen Potentiale, eine extensive Zustandsgröße ist, macht dann natürlich nur die Berechnung der *inneren Energie pro Teilchen* einen Sinn. Die Teilchenzahl sei fest ($N \equiv \langle \hat{N} \rangle$). Wegen

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{n} \frac{U}{V}$$

verschwindet für $V \rightarrow \infty$, wie mit (3.170) bewiesen, der zweite Summand in (3.155). Wir können also zur Berechnung der inneren Energie direkt das Ergebnis (3.171) für den Druck p verwenden:

$$\frac{1}{N} U = \frac{1}{n} \frac{3}{2} p = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{k_B T}{n \lambda^3} (2S+1) g_{5/2}(z) & \text{für } n < n_C, \\ \frac{3}{2} \frac{k_B T}{n \lambda^3} (2S+1) g_{5/2}(1) & \text{für } n > n_C. \end{cases} \quad (3.178)$$

Die Fugazität z auf der rechten Seite der Gleichung ist durch (3.165) als Funktion von T und n festgelegt. Dies gilt auch für alle nachfolgenden Ausdrücke.

Für die **freie Energie** haben wir

$$\frac{1}{N} F = -k_B T \frac{1}{N} \ln \Xi + \mu = -\frac{pV}{N} + k_B T \ln z$$

zu berechnen, was mit (3.171) jedoch unmittelbar zu erreichen ist:

$$\frac{1}{N} F = -k_B T \begin{cases} \frac{2S+1}{n \lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z & \text{für } n < n_C, \\ \frac{2S+1}{n \lambda^3} g_{5/2}(1) & \text{für } n > n_C. \end{cases} \quad (3.179)$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Im Hinblick auf die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* (3.176) oder die *latente Umwandlungswärme* (3.177) der Bose-Einstein-Kondensation ist die **Entropie** \widehat{S} von besonderem Interesse. Mit

$$\frac{\widehat{S}}{Nk_B} = \frac{U - F}{Nk_B T}$$

folgt aus den obigen Ergebnissen für U und F :

$$\frac{\widehat{S}}{Nk_B} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z & \text{für } n < n_C, \\ \frac{5}{2} \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{5/2}(1) & \text{für } n > n_C. \end{cases} \quad (3.180)$$

Im *Zwei-Phasen-Gebiet* führt λ^{-3} zu einer Temperaturabhängigkeit der Form:

$$\frac{\widehat{S}}{Nk_B} \sim T^{3/2} \quad (n > n_C). \quad (3.181)$$

Damit ist insbesondere der Dritte Hauptsatz erfüllt. Bei $T = 0$ liegt nur *Kondensat* vor. Dieses hat deshalb offenbar keine Entropie. Wir können also davon ausgehen, dass bei **jeder** Temperatur $0 \leq T \leq T_C$ die Entropie nur aus der *Gasphase* stammt. Das hat für die Entropiedifferenz

$$\frac{1}{N} \Delta S = \frac{1}{N} S(T, n_C) = \frac{5}{2} k_B \frac{2S+1}{n_C \lambda^3} g_{5/2}(1) \stackrel{(3.173)}{=} \frac{5}{2} k_B \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \quad (3.182)$$

zur Folge. Der Vergleich mit (3.177) liefert dann aber

$$N \Delta Q = T \Delta S \quad (3.183)$$

und bestätigt damit unsere Einstufung der Bose-Einstein-Kondensation als Phasenübergang erster Ordnung.

Wir berechnen schließlich noch die **Wärmekapazität** C_V . Dazu haben wir die Entropie nach der Temperatur abzuleiten. Das ist einfach im *Kondensationsgebiet* $n > n_C$, weil nach (3.180) die Temperaturabhängigkeit nur in der de Broglie-Wellenlänge λ steckt:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{T}{Nk_B} \left(\frac{\partial \widehat{S}}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{5/2}(1) \quad (n > n_C). \quad (3.184)$$

Die Wärmekapazität verhält sich hier also wie $T^{3/2}$. Für $n < n_C$ ist zu beachten, dass auch die Fugazität z temperaturabhängig ist. Aus

$$\widehat{S} = \widehat{S}(T, V, z(T, V))$$

folgt:

$$\left(\frac{\partial \widehat{S}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \widehat{S}}{\partial T} \right)_{V,z} + \left(\frac{\partial \widehat{S}}{\partial z} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_V .$$

Wegen (3.165) können wir anstelle von (3.180) schreiben:

$$\frac{\widehat{S}}{Nk_B} = \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \ln z \quad (n < n_C) . \quad (3.185)$$

Damit gilt:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{T}{Nk_B} \left(\frac{\partial \widehat{S}}{\partial z} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_V .$$

Wir leiten in (3.165),

$$n\lambda^3 = (2S+1)g_{3/2}(z) ,$$

beide Seiten partiell nach der Temperatur ab,

$$-\frac{3}{2} \frac{n\lambda^3}{T} = (2S+1) \left(\frac{d}{dz} g_{3/2}(z) \right) \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_V ,$$

und erhalten dann mit (3.158):

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_V = -\frac{3}{2} \frac{z}{T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} .$$

Ebenfalls mit (3.158) ergibt sich aus (3.185):

$$\frac{1}{k_B N} \left(\frac{\partial \widehat{S}}{\partial z} \right)_{T,V} = \frac{1}{z} \left[-\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)g_{1/2}(z)}{g_{3/2}^2(z)} + \frac{3}{2} \right] .$$

Damit lautet die Wärmekapazität pro Teilchen:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad (n < n_C) . \quad (3.186)$$

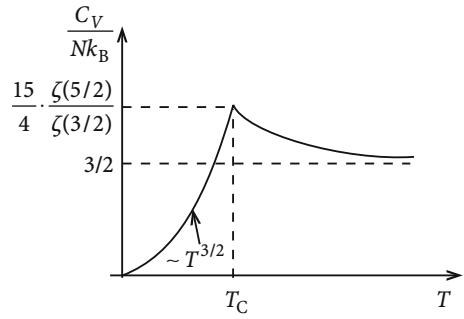
Auf der rechten Seite ist die Fugazität wiederum als Lösung $z(T, n)$ aus (3.165) zu verstehen. Bei gegebenem n ist $T \rightarrow T_C$ mit $z \rightarrow 1$ gleichzusetzen. Für $z \rightarrow 1$ wird der zweite Summand in (3.186) wegen der Divergenz von $g_{1/2}$ Null. Bei der kritischen Temperatur T_C gilt also:

$$\left(\frac{C_V}{Nk_B} \right)_{T_C} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} . \quad (3.187)$$

In der Lösung zu Aufgabe 3.3.1 wird gezeigt, dass für $T \rightarrow \infty$ das chemische Potential gegen $-\infty$ strebt, und zwar so stark, dass sogar $\beta\mu \rightarrow -\infty$ gilt. Für $T \rightarrow \infty$ strebt die Fugazität

3.3 Ideales Bose-Gas

Abb. 3.19 Temperaturverhalten der Wärmekapazität des idealen Bose-Gases



z also gegen Null. In den Funktionen $g_\alpha(z)$ ($\alpha = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$), definiert in (3.157), dominiert dann der erste Summand:

$$\frac{g_\alpha(z)}{g_\beta(z)} \xrightarrow[z \rightarrow 0]{} \frac{z}{z} = 1 .$$

Nach (3.186) ergibt sich somit, nicht unerwartet, für $T \rightarrow \infty$ der klassische Grenzwert der Wärmekapazität:

$$\left(\frac{C_V}{Nk_B} \right)_{T \rightarrow \infty} = \frac{3}{2} . \quad (3.188)$$

Mit (3.184), (3.187) und (3.188) kennen wir jetzt den qualitativen Temperaturverlauf der Wärmekapazität schon recht genau: Es drängt sich abschließend nun natürlich die Frage auf, ob die spektakuläre Bose-Einstein-Kondensation des idealen Bose-Gases auch experimentell beobachtet werden kann. Zunächst ist die Annahme eines wechselwirkungsfreien Systems natürlich eine so starke Idealisierung, dass eine quantitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment nicht erwartet werden kann, zumal wenn man bedenkt, dass für $T \rightarrow 0$ kein System im gasförmigen Zustand existiert. Das einzige System, das sich für tiefe Temperaturen wenigstens in etwa wie ein ideales Bose-Gas verhalten könnte, wäre flüssiges ^4He . Dieses zeigt bei 2,18 K in der Tat einen Phasenübergang, der λ -Übergang genannt wird, da der Temperaturverlauf der Wärmekapazität bei T_C Ähnlichkeit mit dem griechischen Buchstaben λ hat. Genaugenommen weist C_V dort eine logarithmische Divergenz auf. Handelt es sich bei diesem Übergang um eine durch Teilchenwechselwirkungen modifizierte Bose-Einstein-Kondensation? Dafür spricht die Abschätzung (3.164) für T_C , die mit 3,13 K dem experimentellen Wert doch sehr nahe kommt. Dafür spricht auch, dass die so genannte *Zwei-Phasen-Theorie* des ^4He für $T < T_C$ die Phänomene sehr gut beschreibt. Diese nimmt eine Koexistenz zweier Phasen an, einer *superfluiden* Phase, die dem *Bose-Einstein-Kondensat* (Atome im Grundzustand) entspräche, und einer *normalen* Phase, die den Atomen in angeregten Zuständen zugeordnet wäre. Ferner galt lange Zeit als starkes Argument für die Interpretation des λ -Übergangs als Bose-Einstein-Kondensation, dass Superfluidität nur für ^4He , nicht aber für das Fermi-System ^3He beobachtet wurde. Inzwischen weiß man jedoch, dass bei sehr tiefen Temperaturen auch ^3He *superfluid* wird.

Ferner handelt es sich beim λ -Übergang **nicht** um einen Phasenübergang **erster** Ordnung, sodass es sich zumindest nicht um eine *reine* Bose-Einstein-Kondensation handeln kann. Das Problem muss als bislang noch nicht gelöst angesehen werden.

3.3.6 Photonen

Bei der bisherigen Behandlung des idealen Bose-Gases sind wir stets davon ausgegangen, dass die Teilchenzahl N unabhängig von den Variablen *Temperatur* und *Volumen* beliebig vorgegeben werden kann. In der großkanonischen Gesamtheit wird sie durch das chemische Potential μ (*Lagrange'scher Parameter!*) reguliert. Dies ist bei einigen wichtigen Bose-Systemen aber nicht gewährleistet, in denen Teilchen in unbeschränkter Zahl erzeugt und vernichtet werden können. Dazu zählen die *Photonen* der elektromagnetischen Strahlung, die *Phonenen* des Kristallgitters und die *Magnonen* des Ferromagneten. Die Photonen besprechen wir in diesem Abschnitt, die Phononen im nächsten, während die Magnonen ausführlich in Abschn. 2.4 von Bd. 7 diskutiert werden. Allen diesen Systemen ist gemein, dass sich im Gleichgewicht genau die Bosonenzahl einstellen wird, für die die freie Energie $F(T, V, N)$ minimal wird:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \stackrel{!}{=} 0 .$$

Die linke Seite stellt aber gerade die Definition des *chemischen Potentials* μ dar. Also gilt für Photonen, Phononen und Magnonen gleichermaßen:

$$\mu = 0 . \quad (3.189)$$

Konzentrieren wir uns zunächst auf das **Photonengas**.

In dem einleitenden Abschn. 1.2 zu Bd. 5 Teil 1 hatten wir als *Geburtsstunde* der *Quantenmechanik* die Planck'sche Behandlung der *Wärmestrahlung* bezeichnet. Dabei geht es um die spektrale Energieverteilung der elektromagnetischen Strahlung im Innern eines Hohlraums (Kastens) vom Volumen V , dessen Wände auf der festen Temperatur T gehalten werden. Die Atome der Hohlraumwände emittieren und absorbieren elektromagnetische Strahlung, wodurch sich thermisches Gleichgewicht zwischen dem elektromagnetischen Feld im Innern des Hohlraums und dessen Wänden einstellt. Plancks bahnbrechende Idee bestand darin, die elektromagnetische Energie als **nicht** unbeschränkt teilbar anzusehen, sondern zusammengesetzt aus einer gewissen Anzahl endlich großer Teile (*Quanten*). Diese Vorstellung führt zum Begriff des **Photons**.

Klassisch wird das Strahlungsfeld im Innern des Kastens (Vakuum!) durch die *homogene Wellengleichung* ((4.128), Bd. 3)

$$\Delta\psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

3.3 Ideales Bose-Gas

bestimmt, wobei ψ irgendeine Komponente der elektrischen Feldstärke E , der magnetischen Induktion B oder des Vektorpotentials A sowie das elektrostatische Potential φ sein kann. Entwickelt man die Lösung nach ebenen Wellen,

$$\psi(\mathbf{r}, t) \longrightarrow \psi(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

so wird aus der Wellengleichung die Bewegungsgleichung

$$\ddot{\psi}(\mathbf{k}, t) + (k^2 c^2) \psi(\mathbf{k}, t) = 0$$

eines linearen harmonischen Oszillators der Frequenz $\omega = c|\mathbf{k}|$. Man kann deshalb die Hamilton-Funktion des elektromagnetischen Feldes als Summe solcher linearer elektromagnetischer Oszillatoren schreiben. Nach Quantisierung ist das Strahlungsfeld damit äquivalent zu einer Ansammlung *quantenmechanischer* harmonischer Oszillatoren, für die ein **diskretes** Eigenwertspektrum typisch ist (Abschn. 4.4, Bd. 5 Teil 1):

$$E_n(\mathbf{k}) = \hbar c |\mathbf{k}| \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.190)$$

Die Vorstellung ist nun die, dass die Oszillatorennergie $E_n(\mathbf{k})$ von n **Photonen** bewirkt wird, von denen jedes die

$$\text{Energie: } E = \hbar \omega = \hbar c |\mathbf{k}| = cp \quad (3.191)$$

beisteuert. Aus der relativistischen Teilchenenergiebeziehung ((2.63), Bd. 4) folgt dann, dass die

$$\text{Masse des Photons: } m = 0 \quad (3.192)$$

sein muss. Es bewegt sich mit *Lichtgeschwindigkeit* $v = c$ und dem Impuls $\hbar k = E/c$. *Strahlung* resultiert aus Übergängen zwischen den Oszillatorniveaus, d. h. letztlich aus Änderungen der Photonenzahlen. Photonen werden dabei *erzeugt* bzw. *vernichtet*. In diesem Sinne sind die Eingangsbemerkungen zu (3.189) zu verstehen. Die *Nullpunktsenergie* ($n = 0$ in (3.190)) spielt im *Photonenbild* der elektromagnetischen Strahlung offenbar keine Rolle, deren exakte Beschreibung im Übrigen im Rahmen der *Quantenelektrodynamik* durchzuführen ist. Für unsere Zwecke hier reichen jedoch obige einfache Überlegungen völlig aus. Weitergehende relativistische Betrachtungen zeigen, dass der

$$\text{Photonenspin: } S = 1 \quad (3.193)$$

bei einem Teilchen der Ruhemasse Null nur zwei Einstellungen aufweisen kann, nämlich parallel oder antiparallel, aber nicht senkrecht zur Impulsrichtung $\hbar k$. Das entspricht **zwei** unabhängigen Polarisationsrichtungen der elektromagnetischen Welle. Ein bestimmter Spinzustand kann mit einer rechts- bzw. linkszirkular polarisierten elektromagnetischen Welle ((4.150), Bd. 3) identifiziert werden. – Die Zuordnung *Photon* \iff

elektromagnetisches Feld stellt eine wichtige Realisierung des *Teilchen-Welle-Dualismus* der Quantentheorie dar.

Der mit *Wärmestrahlung* ausgefüllte Hohlraum sei hinreichend groß, sodass wir davon ausgehen können, dass die thermodynamischen Eigenschaften des Strahlungsfeldes von der genauen Gestalt desselben unabhängig sind. Wir dürfen also von *bequemen Randbedingungen* ausgehen. Der Hohlraum sei ein Kubus mit der Kantenlänge L ($V = L^3$). *Periodische Randbedingungen* führen dann zu der schon mehrfach ausgenutzten Diskretisierung der Wellenzahlen:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z); \quad n_{x,y,z} \in \mathbb{Z}.$$

Im *Rastervolumen*

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

des k -Raums befindet sich dann genau ein k -Zustand, der wegen der beiden unabhängigen Polarisationsrichtungen allerdings zweifach entartet ist. Aufgrund der isotropen Energiebeziehung (3.191) lässt sich das *Phasenvolumen* $\varphi(E)$ sehr einfach berechnen:

$$\frac{2}{\Delta k} \varphi(E) = 2 \frac{(4\pi/3)k^3}{\Delta k} \Big|_{k=E/\hbar c} = \frac{V}{3\pi^2} k^3 \Big|_{k=E/\hbar c} = \frac{V}{3\pi^2(\hbar c)^3} E^3.$$

Ableitung nach E ergibt die *Zustandsdichte* $D(E)$:

$$D(E) = \begin{cases} \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} E^2 & \text{für } E \geq 0, \\ 0 & \text{für } E < 0. \end{cases} \quad (3.194)$$

Nach (3.191) gibt es nur positive Photonenergien. Die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte ist hier eine andere als die in (3.50). Einzige Ursache dafür sind die unterschiedlichen k -Abhängigkeiten der Ein-Teilchen-Energien in (3.38) und (3.191).

Wir bestimmen als Nächstes das **großkanonische Potential** des Photonengases. Nach (3.21) ist zu berechnen:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V) &= 2k_B T \sum_k \ln[1 - \exp(-\beta \hbar ck)] \\ &= \frac{2k_B T}{\Delta k} \int d^3 k \ln[1 - \exp(-\beta \hbar ck)] = k_B T \frac{V}{\pi^2} J(\beta). \end{aligned}$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Der Faktor 2 röhrt von den beiden entarteten Spineinstellungen (Polarisationsrichtungen) her. Das verbleibende Integral $J(\beta)$ formen wir zunächst durch partielle Integration um:

$$\begin{aligned} J(\beta) &= \int_0^\infty dk k^2 \ln[1 - \exp(-\beta \hbar c k)] \\ &= \frac{1}{3} k^3 \ln[1 - \exp(-\beta \hbar c k)] \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty dk k^3 \frac{\beta \hbar c \exp(-\beta \hbar c k)}{1 - \exp(-\beta \hbar c k)}. \end{aligned}$$

Der ausintegrierte Anteil verschwindet (warum?), und es bleibt mit der Substitution $y = \beta \hbar c k$:

$$J(\beta) = -\frac{1}{3(\beta \hbar c)^3} \int_0^\infty dy \frac{y^3}{e^y - 1}.$$

Dieses Integral ist von dem in Aufgabe 3.3.3 untersuchten Typ:

$$\int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha) \quad (3.195)$$

($\Gamma(\alpha)$: Gamma-Funktion; $\zeta(\alpha)$: Riemann'sche ζ -Funktion.) Mit $\zeta(4) = \pi^4/90$ gilt demnach für $J(\beta)$:

$$J(\beta) = -\frac{\pi^4}{45(\beta \hbar c)^3}.$$

Dies ergibt die folgende Temperatur- und Volumenabhängigkeit des großkanonischen Potentials:

$$\Omega(T, V) = -\frac{\pi^2 V}{45(\hbar c)^3} (k_B T)^4. \quad (3.196)$$

Der **Druck des Photonengases** (*Strahlungsdruck*) $p = -(1/V)\Omega$ ist somit allein eine Funktion der Temperatur:

$$p = \frac{1}{3} \alpha T^4 = p(T). \quad (3.197)$$

Hier haben wir zur Abkürzung die *Stefan-Boltzmann-Konstante*,

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3} \approx 7,578 \cdot 10^{-16} \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^4}, \quad (3.198)$$

eingeführt.

Wegen $\mu = 0$ und der *Gibbs-Duhem-Relation* $G = \mu N$ ist beim Photonengas das großkanonische Potential Ω mit der freien Energie F identisch. Für die **Entropie** gilt:

$$S(T, V) = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3} \alpha V T^3. \quad (3.199)$$

Die bei der Temperatur T im Gleichgewicht vorliegende **mittlere Photonenzahl** bestimmen wir über (3.23) mithilfe der Zustandsdichte (3.194):

$$\langle \hat{N} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dE D(E) f_+(E) .$$

$f_+(E)$ ist die *Bose-Funktion* (s. (3.29)), das Gegenstück zur *Fermi-Funktion* (3.52):

$$f_+(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} . \quad (3.200)$$

Mit (3.194) sowie $\mu = 0$ erhalten wir wieder ein Integral vom Typ (3.195):

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle &= \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^{+\infty} dE \frac{E^2}{e^{\beta E} - 1} = \frac{V}{\pi^2(\beta \hbar c)^3} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^2}{e^x - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \Gamma(3) \zeta(3) . \end{aligned} \quad (3.201)$$

Setzt man die Konstanten ein ($\zeta(3) = 1,202$), so gilt:

$$\langle \hat{N} \rangle \approx 2,032 \cdot 10^7 \cdot V T^3 [\text{K}^3 \text{m}^3] . \quad (3.202)$$

Die mittlere Photonenzahl wird also Null für $T \rightarrow 0$.

Die **innere Energie** berechnet sich ganz analog zu (3.201):

$$\begin{aligned} U(T, V) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE E D(E) f_+(E) = \frac{V(k_B T)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= \frac{V(k_B T)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \Gamma(4) \zeta(4) . \end{aligned}$$

Die T^4 -Abhängigkeit wird als **Stefan-Boltzmann-Gesetz** ((1.12), Bd. 5 Teil 1) bezeichnet,

$$U(T, V) = \alpha V T^4 , \quad (3.203)$$

das sich auch klassisch herleiten lässt ((2.64), Bd. 4), wobei allerdings der Koeffizient α unbestimmt bleibt. Mit (3.196) und (3.199) können wir die Probe machen:

$$U = F + TS \stackrel{!}{=} \Omega + TS .$$

Die **Energiedichte** des Photonengases ist wie der Druck eine reine Funktion der Temperatur:

$$\epsilon = \frac{U}{V} = \alpha T^4 = \epsilon(T) . \quad (3.204)$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Mit (3.197) ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte,

$$p(T) = \frac{1}{3} \epsilon(T) , \quad (3.205)$$

an den wir in Bd. 4 eine Reihe thermodynamischer Überlegungen und Auswertungen angeschlossen haben ((2.8), Bd. 4). Der Koeffizient 1/3 steht übrigens nicht im Widerspruch zum früheren Ergebnis (3.155), sondern erklärt sich aus den unterschiedlichen Ein-Teilchen-Energien ($\epsilon(\mathbf{k}) \sim k$ für (3.205); $\epsilon(\mathbf{k}) \sim k^2$ für (3.155)).

Definiert man schließlich noch über

$$U = V \int_0^\infty \hat{\epsilon}(\omega, T) d\omega$$

die **spektrale Energiedichte** $\hat{\epsilon}(\omega, T)$ der elektromagnetischen Strahlung im Hohlraum, so führt der Vergleich mit dem obigen Ausdruck für U ,

$$\hat{\epsilon}(\omega, T) d\omega = \frac{1}{V} \hbar^2 \omega d\omega D(E = \hbar\omega) f_+(E = \hbar\omega) ,$$

auf die berühmte **Planck'sche Strahlungsformel**:

$$\hat{\epsilon}(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} . \quad (3.206)$$

Diese geht für kleine Frequenzen,

$$\hbar\omega \ll k_B T ,$$

wegen

$$\left[\exp(\beta\hbar\omega) - 1 \right]^{-1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

in die *klassische Rayleigh-Jeans-Formel* ((1.20), Bd. 5 Teil 1),

$$\hat{\epsilon}(\omega, T) d\omega \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T d\omega , \quad (3.207)$$

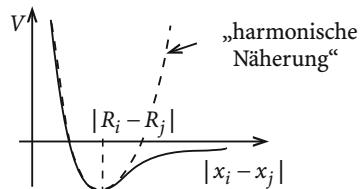
und für große Frequenzen,

$$\hbar\omega \gg k_B T ,$$

in die *Wien'sche Strahlungsformel* ((1.14), Bd. 5 Teil 1) über:

$$\hat{\epsilon}(\omega, T) d\omega \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp(-\beta\hbar\omega) d\omega . \quad (3.208)$$

Abb. 3.20 Illustration der harmonischen Näherung für das Paarpotential zwischen den Gitterbausteinen eines Festkörpers



3.3.7 Phononen

Die N Atome eines kristallinen Festkörpers führen Schwingungen um ihre *Gleichgewichtspositionen* \mathbf{R}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) aus, die ihrerseits durch die minimale potentielle Energie des Systems definiert sind. Diese Schwingungen, die letztlich durch die rücktreibenden *Bindungskräfte* zwischen den Atomen bedingt sind, tragen maßgeblich zu den thermodynamischen Eigenschaften des Festkörpers bei. Als kollektive Oszillationen der Gitterbausteine (*Gitterschwingungen*) sind sie genauso wie elektromagnetische Wellen *gequantelt*. Die Quantisierungseinheit heißt **Phonon**. Obwohl der Festkörper nicht die geringste Ähnlichkeit mit einem *Gas* im herkömmlichen Sinn aufweist, lässt sich doch wie bei den elektromagnetischen Wellen durch passende Transformation zeigen, dass in guter (Tief temperatur-) Näherung die thermodynamischen Eigenschaften des Kristallgitters zu denen eines idealen Bose-Gases äquivalent sind. Diese Transformationen wollen wir hier nicht nur andeuten, sondern explizit durchführen. Sie sind für die *Statistische Physik* selbst natürlich nicht von so entscheidender Bedeutung, könnten deshalb also auch übersprungen werden, wenn man ohne weitere Begründung (3.235) als Modell-Hamilton-Operator der Gitterdynamik akzeptiert.

Der Festkörper sei aus einem einzigen Element aufgebaut, sodass die Atome ein so genanntes *Bravais-Gitter* mit einatomiger Basis bilden. Der allgemeinere Fall mehrerer Atome pro Elementarzelle wird in Abschn. 2.2 von Bd. 7 behandelt. Es seien

$\{\mathbf{R}_i\}$: Gleichgewichtspositionen der N Atome,

$\mathbf{X}_i(t)$: momentane Position des i -ten Atoms,

$\mathbf{u}_i(t) = \mathbf{X}_i(t) - \mathbf{R}_i$: Auslenkung des i -ten Atoms aus der Ruhelage.

Für die *kinetische Energie* der Gitterionen gilt:

$$T = \frac{1}{2} M \sum_{i,\alpha} \dot{u}_{i,\alpha}^2(t); \quad \alpha = x, y, z. \quad (3.209)$$

Die *potentielle Energie* ist eine Funktion der momentanen Atomposition $V(\{\mathbf{X}_i\})$. Das Minimum $V_0 = V(\{\mathbf{R}_i\})$ wird als *Bindungsenergie* bezeichnet. Wir entwickeln V um V_0 :

$$V(\{\mathbf{X}_i\}) = V_0 + \sum_{i\alpha} \varphi_{i\alpha} u_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \varphi_{i\alpha}^{j\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta} + O(u^3). \quad (3.210)$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Bei nicht zu hohen Temperaturen werden die Atome nur wenig aus ihren Gleichgewichtspositionen ausgelenkt. Man wird dann die Entwicklung nach dem ersten nichttrivialen Term abbrechen können. Das ist wegen

$$\varphi_{i\alpha} = \frac{\partial V}{\partial X_{i\alpha}} \Big|_{\{R_i\}} = 0 \quad (3.211)$$

(*Gleichgewichtsbedingung*) der quadratische Term. Man spricht in diesem Fall von der **harmonischen Näherung**. Die höheren Entwicklungssummanden in (3.210) werden *an-harmonische Terme* genannt. Die *harmonische Näherung* entspricht im obigen Bild der Ersetzung des Wechselwirkungspotentials durch eine (*Oszillator*-)Parabel, was in der Nähe des Potentialminimums sicher eine gute Approximation darstellt. Die $3N \times 3N$ -Matrix der atomaren Konstanten,

$$\varphi_{i\alpha}^{j\beta} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial X_{j\beta} \partial X_{i\alpha}} \Big|_{\{R_i\}}, \quad (3.212)$$

bestimmt im Rahmen der *harmonischen Näherung* die physikalischen Eigenschaften des Kristallgitters. Dabei bedeutet

$$-\varphi_{i\alpha}^{j\beta} \cdot u_{j\beta}$$

die Kraft in α -Richtung, die auf das i -te Atom (Ion) ausgeübt wird, wenn das j -te Atom (Ion) in β -Richtung um $u_{j\beta}$ ausgelenkt ist, während die anderen Teilchen sich fest in ihren Gleichgewichtspositionen befinden. – Aufgrund der Vernachlässigung *höherer* Terme in (3.210) ergibt sich ein **lineares** Kraftgesetz:

$$M\ddot{u}_{i\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial u_{i\alpha}} = -\sum_{j\beta} \varphi_{i\alpha}^{j\beta} u_{j\beta}. \quad (3.213)$$

Verschiebt man den gesamten Kristall, d. h. jedes Atom um den gleichen Betrag Δx , so bedeutet dies keine Kraftwirkung und hat nach (3.213)

$$\sum_{j\beta} \varphi_{i\alpha}^{j\beta} = 0$$

zur Folge. Eine weitere, offensichtliche Symmetrierelation der Kraftmatrix ist

$$\varphi_{i\alpha}^{j\beta} = \varphi_{j\beta}^{i\alpha},$$

und bei vorliegender Translationssymmetrie gilt zusätzlich:

$$\varphi_{i\alpha}^{j\beta} = \varphi_{i-j\alpha}^{0\beta}.$$

Setzen wir eine solche Translationssymmetrie voraus, so bietet sich für die Bewegungsgleichung (3.213) der folgende Lösungsansatz an:

$$u_{i\alpha} = \sum_q c_\alpha(\mathbf{q}) e^{i(qR_i - \omega t)}. \quad (3.214)$$

Mit der Orthogonalitätsrelation

$$\delta_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}$$

reduziert sich das System der $3N$ Bewegungsgleichungen (3.213) auf die *Eigenwertgleichung*

$$\omega^2 c_{\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\beta} K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) c_{\beta}(\mathbf{q}) \quad (3.215)$$

der transformierten 3×3 -Kraftmatrix:

$$K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \equiv \frac{1}{MN} \sum_{i,j} \varphi_{i\alpha}^{j\beta} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} . \quad (3.216)$$

Diese ist reell und symmetrisch, besitzt somit reelle Eigenwerte ω^2 . Die *Eigenfrequenzen*

$$\omega = \omega_r(\mathbf{q}); \quad r = 1, 2, 3 , \quad (3.217)$$

sind deshalb ebenfalls reell oder rein imaginär, wobei natürlich nur die (positiv) reellen physikalisch interessant sind. Man bezeichnet $\omega_r(\mathbf{q})$ als *Dispersionszweig*. Wir erwähnen am Rande, dass bei einem *komplizierteren* Festkörper mit p Atomen in der Elementarzelle insgesamt $3p$ Dispersionszweige gefunden werden, davon drei so genannte *akustische Zweige*, die durch $\omega(\mathbf{q} = 0) = 0$ ausgezeichnet sind, und $3(p - 1)$ *optische Zweige* mit $\omega(\mathbf{q} = 0) \neq 0$. Für unsere Zwecke hier reicht die Beschränkung auf $p = 1$ aus, was optische Zweige ausschließt. *Reziproke Gittervektoren* \mathbf{G} sind durch

$$e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}_i} = 1 \quad \forall i$$

definiert. Die Kraftmatrix (3.216) ändert sich deshalb nicht, wenn wir zur Wellenzahl \mathbf{q} einen beliebigen reziproken Gittervektor hinzufügen. Dies hat

$$\omega_r(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \omega_r(\mathbf{q}) \quad \forall i$$

zur Folge und erlaubt, den Wellenzahlbereich auf die *erste Brillouin-Zone* zu beschränken. Der Leser, der mit Begriffen wie *reziproke Gittervektoren*, *Brillouin-Zone*,... nicht vertraut ist, sei auf die Lehrbuchliteratur zur Festkörperphysik verwiesen. Sie sind im Kontext der hier zu besprechenden *Statistischen Physik* nicht von Bedeutung. Wir werden deshalb im Folgenden stets davon ausgehen, dass alle Wellenzahlen der ersten Brillouin-Zone zuzurechnen sind.

Die zu den *Eigenfrequenzen* (3.217) gehörenden *Eigenfunktionen*

$$c_{\alpha}(\mathbf{q}) \longrightarrow \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q})$$

werden stets eine Orthonormierung erlauben:

$$\sum_{\alpha} \epsilon_{r\alpha}^*(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\alpha}(\mathbf{q}) = \delta_{rr'} . \quad (3.218)$$

Die allgemeine Lösung der Bewegungsgleichung (3.213) wird eine Linearkombination der speziellen Lösungen $\epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q})$ sein:

$$u_{i\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{r=1}^3 \sum_{\mathbf{q}} Q_r(\mathbf{q}, t) \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} . \quad (3.219)$$

Wir haben den Zeitfaktor $e^{-i\omega_r t}$ mit in die so genannten **Normalkoordinaten** $Q_r(\mathbf{q}, t)$ einbezogen. Für diese finden wir mit (3.218) und

$$\frac{1}{N} \sum_i e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}_i} = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \quad$$

nach Umkehrung von (3.219):

$$Q_r(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,\alpha} u_{i\alpha}(t) \epsilon_{r\alpha}^*(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} . \quad (3.220)$$

Man erkennt an (3.213) bis (3.216), dass die Normalkoordinaten die **Bewegungsgleichung des harmonischen Oszillators** erfüllen:

$$\ddot{Q}_r(\mathbf{q}, t) + \omega_r^2(\mathbf{q}) Q_r(\mathbf{q}, t) = 0 . \quad (3.221)$$

Aus der Tatsache, dass die Verschiebungen $u_{i\alpha}(t)$ reell sein müssen, können wir noch

$$Q_r^*(\mathbf{q}, t) = Q_r(-\mathbf{q}, t); \quad \epsilon_{r\alpha}^*(\mathbf{q}) = \epsilon_{r\alpha}(-\mathbf{q}) \quad (3.222)$$

folgern, sodass kinetische und potentielle Energie des Gitters in den Normalkoordinaten die folgenden einfachen Formen annehmen (Ableitung als Aufgabe 3.3.13):

$$T = \frac{1}{2} M \sum_{\mathbf{q}, r} \dot{Q}_r^*(\mathbf{q}, t) \dot{Q}_r(\mathbf{q}, t), \quad (3.223)$$

$$V = \frac{1}{2} M \sum_{\mathbf{q}, r} \omega_r^2(\mathbf{q}) Q_r(\mathbf{q}, t) Q_r^*(\mathbf{q}, t) + V_0 . \quad (3.224)$$

Aus der *Lagrange-Funktion* $L = T - V$ leiten wir den zu der Normalkoordinate $Q_r(\mathbf{q}, t)$ *harmonisch konjugierten Impuls* $P_r(\mathbf{q}, t)$ ab ((1.52), Bd. 2):

$$P_r(\mathbf{q}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_r} = M \dot{Q}_r^*(\mathbf{q}, t) . \quad (3.225)$$

Man beachte, dass wegen (3.222) der Term \dot{Q}_r zweimal in der Summe in (3.223) vorkommt, wodurch der Faktor $1/2$ kompensiert wird.

Die **Hamilton-Funktion** des Kristallgitters

$$H = \sum_{\mathbf{q}, r} \left[\frac{1}{2m} P_r(\mathbf{q}, t) P_r^*(\mathbf{q}, t) + \frac{1}{2} M \omega_r^2(\mathbf{q}) Q_r(\mathbf{q}, t) Q_r^*(\mathbf{q}, t) \right] \quad (3.226)$$

zerfällt im Rahmen der *harmonischen Näherung* bemerkenswerterweise in eine Summe von Hamilton-Funktionen von $3N$ **unabhängigen linearen harmonischen Oszillatoren**. Die unbedeutende Konstante V_0 wird ab jetzt gleich Null gesetzt.

Im nächsten Schritt haben wir nach dem *Korrespondenzprinzip* (Abschn. 3.5, Bd. 5 Teil 1) die dynamischen klassischen Variablen in quantenmechanische Observable (Operatoren) zu überführen:

$$\begin{aligned} \text{Auslenkung } u_{i\alpha} &\longrightarrow \hat{u}_{i\alpha} , \\ \text{mechanischer Impuls } M\dot{u}_{1\alpha} &\longrightarrow \hat{p}_{i\alpha} . \end{aligned}$$

Für Impuls- und Ortsobservable gelten die folgenden Kommutatorrelationen:

$$\begin{aligned} [\hat{u}_{i\alpha}, \hat{u}_{j\beta}]_- &= [\hat{p}_{i\alpha}, \hat{p}_{j\beta}]_- = 0 , \\ [\hat{p}_{i\alpha}, \hat{u}_{j\beta}]_- &= \frac{\hbar}{i} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} . \end{aligned} \quad (3.227)$$

Wir zeigen mit Aufgabe 3.3.14, wie sich diese Beziehungen auf die *quantisierten* Normalkoordinaten und ihre kanonisch konjugierten Impulse übertragen:

$$\begin{aligned} [\widehat{Q}_r(\mathbf{q}), \widehat{Q}_{r'}(\mathbf{q})]_- &= [\widehat{P}_r(\mathbf{q}), \widehat{P}_{r'}(\mathbf{q})]_- = 0 , \\ [\widehat{P}_r(\mathbf{q}), \widehat{Q}_{r'}(\mathbf{q})]_- &= \frac{\hbar}{i} \delta_{rr'} \delta_{qq'} . \end{aligned} \quad (3.228)$$

Das weitere Vorgehen erfolgt nun genauso wie beim *harmonischen Oszillator* in Abschn. 4.4 von Bd. 5 Teil 1. Wir definieren *Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren* b_{qr}^+, b_{qr} ((4.127), (4.128), Bd. 5 Teil 1):

$$\widehat{Q}_r(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_r(\mathbf{q})M}} (b_{qr} + b_{-qr}^+) = \widehat{Q}_r^*(-\mathbf{q}) , \quad (3.229)$$

$$\widehat{P}_r(\mathbf{q}) = -i\sqrt{\frac{1}{2}M\hbar\omega_r(\mathbf{q})} (b_{qr} - b_{-qr}^+) = \widehat{P}_r^*(-\mathbf{q}) . \quad (3.230)$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Die Umkehrung lautet:

$$b_{qr} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{M\omega_r(\mathbf{q})} \widehat{Q}_r(\mathbf{q}) + \frac{i}{\sqrt{M\omega_r(\mathbf{q})}} \widehat{P}_r(\mathbf{q}) \right), \quad (3.231)$$

$$b_{qr}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{M\omega_r(\mathbf{q})} \widehat{Q}_r(-\mathbf{q}) - \frac{i}{\sqrt{M\omega_r(\mathbf{q})}} \widehat{P}_r(-\mathbf{q}) \right). \quad (3.232)$$

Mithilfe von (3.228) erkennt man, dass es sich um Bose-Operatoren handelt:

$$[b_{qr}, b_{q'r'}]_- = [b_{qr}^+, b_{q'r'}^+]_- = 0, \quad (3.233)$$

$$[b_{qr}, b_{q'r'}^+]_- = \delta_{qq'} \delta_{rr'} . \quad (3.234)$$

Der sich aus (3.226) und (3.229) bis (3.234) ergebende **Hamilton-Operator**,

$$H = \sum_{q,r} \hbar \omega_r(\mathbf{q}) \left(b_{qr}^+ b_{qr} + \frac{1}{2} \right), \quad (3.235)$$

entspricht dem von $3N$ ungekoppelten linearen harmonischen Oszillatoren. Die Interpretation ist der beim Photonengas (Abschn. 3.3.6) sehr ähnlich:

b_{qr}^+ : Erzeugungsoperator eines *Phonons*,

b_{qr} : Vernichtungsoperator eines *Phonons*,

$\hbar \omega_r(\mathbf{q})$: Energie eines *Phonons*.

Phonen sind Bosonen! Die Physik der Gitterschwingungen ist im Rahmen der *harmonischen Näherung* der eines idealen Bose-Gases äquivalent. Sie ist bestimmt durch die Verteilung $\{n_{qr}\}$ der Phononenbesetzungszahlen. *Phonen* können im Prinzip in beliebiger Anzahl erzeugt werden. Deshalb ist auch für sie, wie für *Photonen*, das chemische Potential Null (s. (3.189)).

Wir wollen noch eine Bemerkung zur Zeitabhängigkeit der *quantisierten Normalkoordinaten*

$$\widehat{Q}_r(\mathbf{q}, t) = \widehat{Q}_r(\mathbf{q}) e^{-i\omega_r(\mathbf{q})t}$$

anhangen. Diese überträgt sich auf b_{qr} :

$$b_{qr}(t) = b_{qr} e^{-i\omega_r(\mathbf{q})t}. \quad (3.236)$$

Das ist nun gleichbedeutend mit der *Heisenberg-Darstellung* ((3.193), Bd. 5 Teil 1),

$$b_{qr}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) b_{qr} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right),$$

bzw. mit der daraus folgenden Bewegungsgleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} b_{qr}(t) = [b_{qr}, H]_-(t) \stackrel{(3.235)}{=} \hbar \omega_r(\mathbf{q}) b_{qr}(t).$$

Integration liefert mit $b_{qr}(0) = b_{qr}$ in der Tat (3.236). Die Transformation der *Gitterdynamik* auf das freie *Phononenengas* scheint also in jeder Hinsicht konsistent zu sein.

Wir wollen uns nun um die thermodynamischen Eigenschaften des *Phononenengases* kümmern. Der Schwingungszustand eines Kristallgitters ist also durch die Phononenverteilung über die Dispersionszweige $\hbar \omega_r(\mathbf{q})$ festgelegt. Das Spektrum dieser Dispersionszweige hängt letztlich natürlich von der speziellen Gitterstruktur ab, ist also von Festkörper zu Festkörper verschieden. Wenn wir, z. B. wie im letzten Kapitel für das Photonengas, daran denken, gemäß (3.21) das *großkanonische Potential*,

$$\begin{aligned} \Omega(T, V) &= k_B T \sum_{\mathbf{q}, r} \ln \left[1 - \exp(-\beta \hbar \omega_r(\mathbf{q})) \right] \\ &= k_B T \int dE D(E) \ln(1 - e^{-\beta E}), \end{aligned} \quad (3.237)$$

zu berechnen, so müssen wir offensichtlich die *Zustandsdichte* $D(E)$ des Phononenengases kennen, die wie die Ein-Teilchen-Energien $\hbar \omega_r(\mathbf{q})$ für verschiedene Gittertypen unterschiedlich sein wird. Um zu allgemeinen Aussagen zu kommen – nur solche sind für uns interessant –, werden wir deshalb einige Vereinfachungen in Kauf nehmen müssen.

Die harmonische Näherung ist vom Konzept her eine Tieftemperaturnäherung. Für tiefe Temperaturen sind jedoch vor allem thermische Anregungen von Oszillationen kleiner Frequenzen bedeutend. Dies entspricht **langwelligen** Eigenschwingungen (*Schallwellen*). Für diese ist dann die atomistische Struktur des Festkörpers nicht mehr so ausschlaggebend, wodurch sich Approximationen anbieten. Der Festkörper kann als elastisches Kontinuum angesehen werden. In dem Ausdruck

$$D_r(E) dE = \frac{1}{\Delta^3 q} \int_{\substack{\text{Schale} \\ (\hbar \omega_r, \hbar \omega_r + dE)}} d^3 q \quad (3.238)$$

für die Zustandsdichte zum r -ten Dispersionszweig ist $\Delta^3 q$ das durch die bereits mehrfach verwendeten *periodischen Randbedingungen* festgelegte *Rastervolumen* ($\Delta^3 q = (2\pi)^3 / V$) des \mathbf{q} -Raums, in dem sich genau ein Zustand befindet. Bezeichnen wir mit

$$\mathbf{v}_g^{(r)}(E) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{q}} E \quad (E = \hbar \omega_r(\mathbf{q}))$$

die *Gruppengeschwindigkeit* ((2.44), Bd. 5 Teil 1), gilt für den Abstand dE der beiden Flächen $E = \text{const}$ und $E + dE = \text{const}$ im \mathbf{q} -Raum:

$$dE = |\mathbf{d}\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{q}} E| = dq_{\perp} |\nabla_{\mathbf{q}} E| = \hbar v_g^{(r)}(E) dq_{\perp}.$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Wenn df_E das Element der Fläche $E = \text{const}$ bezeichnet, so folgt für das Volumenelement der Schale, über die in (3.238) integriert werden soll:

$$d^3 q = df_E dq_{\perp} = \frac{1}{\hbar v_g^{(r)}(E)} df_E dE .$$

Damit ergibt sich die folgende, zu (3.238) alternative Darstellung der Zustandsdichte:

$$D_r(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E=\text{const}} \frac{df_E}{\hbar v_g^{(r)}(E)} . \quad (3.239)$$

Das

► Debye-Modell

benutzt zwei vereinfachende Annahmen:

1. Die Wellenzahlsummation über die erste Brillouin-Zone wird durch eine entsprechende über eine Kugel gleichen Volumens ersetzt. *Gleiches Volumen* bedeutet, dass die Kugel dieselbe Anzahl von Zuständen enthält wie die Brillouin-Zone. Diese umfasst genau N Zustände, wobei N die Anzahl der Atome ist, aus denen sich der Festkörper zusammensetzt.
2. Die Gruppengeschwindigkeiten (*Schallgeschwindigkeiten*) werden als isotrop angenommen,

$$v_g^{(r)}(E = \hbar\omega_r(\mathbf{q})) = v_g^{(r)} \frac{\mathbf{q}}{q} ,$$

was mit

$$\hbar\omega_r(\mathbf{q}) = \hbar v_g^{(r)} q \quad (3.240)$$

gleichbedeutend ist.

Mit diesen beiden Annahmen lässt sich (3.239) leicht auswerten:

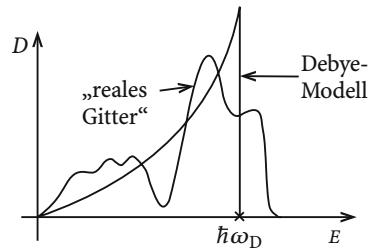
$$D_r(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar v_g^{(r)}} 4\pi q^2(E) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(\hbar v_g^{(r)})^3} E^2 .$$

Die drei Möglichkeiten $r = 1, 2, 3$ entsprechen drei unabhängigen Polarisationsrichtungen der Gitterwellen, die man üblicherweise als longitudinal und transversal zur Wellenausbreitungsrichtung \mathbf{q}/q wählt. Die beiden transversalen Dispersionen sind in der Regel entartet:

$$\begin{aligned} v_g^{(r)} &\rightarrow v_l: & r = 1 , \\ &\rightarrow v_t: & r = 2, 3 . \end{aligned}$$

Pro Dispersionzweig durchläuft \mathbf{q} die N Zustände der ersten Brillouin-Zone. Insgesamt gibt es also $3N$ Zustände. Da $D_r(E) \sim E^2$ ist, muss es demnach eine obere Grenzenergie

Abb. 3.21 Vergleich der Zustandsdichte eines realen Festkörpers mit der im vereinfachenden Debye-Modell



$E_D = \hbar\omega_D$ geben. Mit der Abkürzung

$$\frac{3}{\hat{V}^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \quad (3.241)$$

ist die folgende Bedingung zu erfüllen,

$$3N = \int_0^{\hbar\omega_D} (D_l(E) + 2D_t(E)) dE = \frac{3V}{2\pi^2\hbar^3\hat{V}^3} \frac{1}{3} (\hbar\omega_D)^3 ,$$

wodurch die *Grenzfrequenz* ω_D festgelegt ist:

Debye-Frequenz:

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \hat{V}^3 \frac{N}{V} \right)^{1/3} . \quad (3.242)$$

Damit lässt sich die Zustandsdichte des Phononengases im Rahmen des *Debye-Modells* endgültig wie folgt schreiben:

$$D(E) = \begin{cases} \frac{9N}{\hbar^3 \omega_D^3} E^2 & \text{für } 0 \leq E \leq \hbar\omega_D , \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases} \quad (3.243)$$

Die einzige gitterspezifische Größe ist die Debye-Frequenz ω_D . Das Debye-Modell ist damit sicher zu einfach, um jedes Detail in den physikalischen Eigenschaften eines speziellen Festkörpers zu reproduzieren. Allerdings hat die quantenstatistische Auswertung des Debye-Modells bezüglich einiger allgemeiner Festkörpereigenschaften spektakuläre Erfolge aufzuweisen. So folgert der *klassische Gleichverteilungssatz* (1.113) für die Mittelwerte von kinetischer und potentieller Energie eines durch die Hamilton-Funktion (3.226) beschriebenen Systems:

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{3}{2} N k_B T .$$

3.3 Ideales Bose-Gas

Dies bedeutet eine *innere Energie* $U = 3Nk_B T$ und damit eine temperaturunabhängige Wärmekapazität

$$C_V^{\text{kl}} = 3Nk_B .$$

Das entspricht bei hohen Temperaturen in der Tat der experimentellen Beobachtung, steht aber bei tiefen Temperaturen in krassem Widerspruch zu dieser. Es ist ein ähnlich herausragender Erfolg der Quantenstatistik wie die Deutung des linearen Tieftemperaturverhaltens des elektronischen Anteils an der Wärmekapazität ((3.77): $C_V = \gamma T$), über die Vorstellung des Phononengases den T^3 -Anteil des Kristallgitters erklären zu können. Das soll im Folgenden nachvollzogen werden.

Wir benutzen (3.237) zur Berechnung des großkanonischen Potentials $\Omega(T, V)$ des Phononengases, das wegen $\mu = 0$ mit der freien Energie $F(T, V)$ identisch ist. Einsetzen der *Debye'schen* Zustandsdichte (3.243) führt zunächst auf:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V) &= \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} k_B T \int_0^{\hbar\omega_D} dE E^2 \ln(1 - e^{-\beta E}) \\ &= \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} (k_B T)^4 \int_0^{\beta\hbar\omega_D} dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) . \end{aligned}$$

Zur Abkürzung definiert man die **Debye-Temperatur** T_D :

$$k_B T_D \equiv \hbar\omega_D . \quad (3.244)$$

Sowohl in $\Omega(T, V)$ als auch in den noch zu besprechenden anderen thermodynamischen Potentialen tauchen zwei typische Integrale auf,

$$\widehat{D}(y) = \int_0^y dx \frac{x^3}{e^x - 1} , \quad (3.245)$$

$$J(y) = \int_0^y dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = \frac{1}{3} [y^3 \ln(1 - e^{-y}) - \widehat{D}(y)] , \quad (3.246)$$

die nicht geschlossen ausintegriert werden können, sich aber in den Grenzen $y \gg 1$ und $y \ll 1$ weiter abschätzen lassen:

$$y \gg 1: \quad \widehat{D}(y) \approx \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \stackrel{(3.195)}{=} \Gamma(4)\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15} , \quad (3.247)$$

$$\begin{aligned} y \ll 1: \quad \widehat{D}(y) &\approx \int_0^y dx \frac{x^2}{1 + (1/2)x + (1/6)x^2} \\ &\approx \int_0^y dx x^2 \left[1 - \left(\frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 \right) + \left(\frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 \right)^2 \right] \end{aligned}$$

$$\approx \frac{1}{3}y^3 - \frac{1}{8}y^4 + \frac{1}{60}y^5 + O(y^6) . \quad (3.248)$$

Das **großkanonische Potential** des Phononengases hat also die folgende Gestalt:

$$\Omega(T, V) = \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} (k_B T)^4 J\left(\frac{T_D}{T}\right) . \quad (3.249)$$

Durch Ableitung nach der Temperatur erhalten wir daraus die **Entropie**:

$$S(T, V) = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_V = -\frac{9Nk_B}{(\hbar\omega_D)^3} (k_B T)^3 \left[J\left(\frac{T_D}{T}\right) - \widehat{D}\left(\frac{T_D}{T}\right) \right] . \quad (3.250)$$

Hier haben wir benutzt:

$$\frac{d}{dy} J(y) = \frac{1}{y} (3J(y) + \widehat{D}(y)) .$$

Ohne die (unbedeutende) Nullpunktsenergie der $3N$ unabhängigen Oszillatoren des Modell-Hamilton-Operators (3.235) ergibt sich als **innere Energie** des Phononengases:

$$U(T, V) = F + TS = \Omega + TS = \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} (k_B T)^4 \widehat{D}\left(\frac{T_D}{T}\right) . \quad (3.251)$$

Bleibt schließlich noch die **Wärmekapazität**, die wir bereits einmal als Aufgabe 2.3.13 im Rahmen der *kanonischen Gesamtheit* diskutiert haben. Mit der folgenden Relation, die man sich z. B. mit Hilfe partieller Integration leicht klarmacht,

$$4\widehat{D}(y) - y \frac{d}{dy} \widehat{D}(y) = \int_0^y dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

findet man über (3.250):

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} . \quad (3.252)$$

Es erscheint sinnvoll, die innere Energie und die Wärmekapazität in den Grenzbereichen sehr hoher und sehr tiefer Temperaturen zu untersuchen. Beginnen wir mit dem Tieftemperaturbereich:

$$T \ll T_D: \quad \widehat{D}\left(\frac{T_D}{T}\right) \approx \widehat{D}(\infty) \stackrel{(3.247)}{=} \frac{\pi^4}{15} .$$

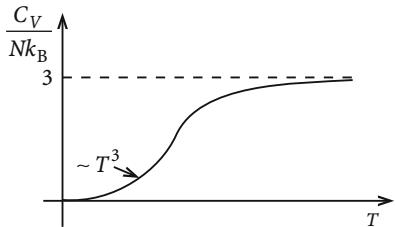
Es folgt für die innere Energie in dieser Grenze:

$$U(T, V) \approx \frac{3}{5} \pi^4 N k_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 . \quad (3.253)$$

Damit haben wir für die Wärmekapazität das berühmte, *klassisch unverständliche Debye'sche- T^3 -Gesetz* abgeleitet:

3.3 Ideales Bose-Gas

Abb. 3.22 Schematischer Temperaturverlauf der Wärmekapazität des freien Phononengases



$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (3.254)$$

Dieses Ergebnis muss, wie bereits erwähnt, als spektakulärer Erfolg der Quantenstatistik angesehen werden, da es den Tieftemperaturverlauf im Wesentlichen richtig beschreibt. Kleinere Abweichungen vom experimentellen Befund sind der doch recht grob approximierten Zustandsdichte (3.243) zuzuschreiben. Insbesondere ist der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik erfüllt.

Für den Grenzfall hoher Temperaturen $T \gg T_D$ können wir die Entwicklung (3.248) benutzen:

$$\hat{D}\left(\frac{T_D}{T}\right) \approx \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 - \frac{1}{8} \left(\frac{T_D}{T}\right)^4 + \frac{1}{60} \left(\frac{T_D}{T}\right)^5.$$

In (3.251) eingesetzt ergibt sich dann der folgende Ausdruck für die innere Energie,

$$U(T, V) \approx 3Nk_B T \left[1 - \frac{3}{8} \frac{T_D}{T} + \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right], \quad (3.255)$$

und für die Wärmekapazität:

$$C_V = 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.256)$$

Für hinreichend hohe Temperaturen wird das klassische Resultat $C_V^{kl} = 3Nk_B$ reproduziert. Andererseits wird natürlich für hohe Temperaturen die den Ergebnissen dieses Abschnitts zugrunde liegende *harmonische Näherung* (3.210) fragwürdig. Die Amplituden der Oszillationen der Atome um ihre Gleichgewichtslagen werden zu groß. Der Festkörper dehnt sich aus, um schließlich sogar zu schmelzen. Damit bricht das Bild vom *freien* Phononengas zusammen. Eine erste Verbesserungsmöglichkeit könnte darin bestehen, *Wechselwirkungen* zwischen den Phononen einzuführen, was allerdings eine in der Regel nicht mehr strenge Lösbarkeit des Modells zur Folge hat. Wir wollen diesen Gedankengang hier nicht weiter verfolgen.

3.3.8 Aufgaben

Aufgabe 3.3.1

Die Teilchendichte n eines idealen Bose-Gases sei fest vorgegeben. Zeigen Sie, dass für $T \rightarrow +\infty$ das chemische Potential μ gegen $-\infty$ streben muss.

Aufgabe 3.3.2

Berechnen Sie die Entropie S eines idealen Bose-Gases. Drücken Sie $S(T, V, \mu)$ durch die mittlere Besetzungszahl $\langle \hat{n}_r \rangle$ aus. Überprüfen Sie das Verhalten der Entropie für $T \rightarrow 0$, und zwar sowohl für den Fall fester Bosonenanzahl N als auch für den Fall $N(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ (Magnonen, Phononen, Photonen).

Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem des idealen Fermi-Gases (3.83).

Aufgabe 3.3.3

Bei der Behandlung des idealen Bose-Gases hat man es häufig mit den Funktionen

$$g_\alpha(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\alpha}$$

zu tun. Verifizieren Sie die folgende Darstellung,

$$g_\alpha(z) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1} e^x - 1} dx ,$$

wobei mit $\Gamma(\alpha)$ die *Gamma-Funktion* gemeint ist,

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-t} dt .$$

Aufgabe 3.3.4

Zeigen Sie, dass für ein d -dimensionales Quantengas mit Ein-Teilchen-Energien $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ der folgende Zusammenhang zwischen Druck p , Volumen V und

3.3 Ideales Bose-Gas

innerer Energie U besteht:

$$pV = \frac{2}{d} U$$

Die Relation gilt für Bosonen wie Fermionen, wobei die Bosonen sich nicht im „Kondensat“ befinden sollen ($z < 1$). Hinweis: Benutzen Sie die d -dimensionale Zustandsdichte aus Aufgabe 3.1.5!

Aufgabe 3.3.5

Betrachten Sie ein ideales Quantengas aus Bosonen der Masse Null:

$$\epsilon(\mathbf{k}) \longrightarrow \hbar c k .$$

1. Berechnen Sie das großkanonische Potential

$$\Omega = \Omega(T, V, z) .$$

2. Bestimmen Sie den Druck p , die Teilchendichte n und die innere Energie U als Funktionen von T , V und z .
3. Zeigen Sie, dass im *thermodynamischen Limes* ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $n \rightarrow$ endlich)

$$U = 3pV$$

gilt.

4. Bestimmen Sie die kritische Temperatur T_C und die kritische Dichte n_C der Bose-Einstein-Kondensation.
5. Wie hängt im *Kondensationsgebiet* ($z = 1$) die Zahl N_0 der Bosonen im Grundzustand von der Temperatur ab?
6. Leiten Sie die *Phasengrenzkurve* $p_C = f(n_C)$ des p -($1/n$)-Diagramms ab.

Aufgabe 3.3.6

Gegeben sei ein zweidimensionales ideales Bose-Gas (Teilchenzahl N , „Volumen“ $V = L^2$) mit Ein-Teilchen-Energien

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

1. Berechnen Sie das großkanonische Potential.
2. Stellen Sie die Teilchendichte n als Funktion von T , V und z dar.
3. Begründen Sie, warum es keine Bose-Einstein-Kondensation geben kann.

Aufgabe 3.3.7

Berechnen Sie für ein zweidimensionales, ideales Bose-Gas mit **konstanter Teilchenzahl** und Ein-Teilchen-Energien $\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ das chemische Potential μ als Funktion der Teilchendichte n und der Temperatur T !

Aufgabe 3.3.8

Gegeben sei ein **nicht entartetes** ideales Bose-Gas (*klassische Grenze*, $z \ll 1$) mit den Ein-Teilchen-Energien

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} .$$

und fester Teilchenzahl N . Zeigen Sie, dass sich die thermische Zustandsgleichung als *Virialentwicklung*

$$pV = Nk_B T \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} z^{(0)} + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) (z^{(0)})^2 + \dots \right),$$

$$z^{(0)} = \frac{n\lambda^3}{2S+1}$$

schreiben lässt (vgl. (3.156)).

Aufgabe 3.3.9

Schreiben Sie die thermische Zustandsgleichung eines nicht entarteten idealen Bose-Gases aus N Teilchen mit der Masse Null (s. Aufgabe 3.3.5) und dem Volumen V als *Virialentwicklung* nach der Teilchendichte

$$pV = Nk_B T \left(1 + \gamma_1 z^{(0)} + \gamma_2 (z^{(0)})^2 + \dots \right),$$

$$z^{(0)} = \frac{\pi^2 (\beta \hbar c)^3}{2S+1} n .$$

Bestimmen Sie die Koeffizienten γ_1 und γ_2 .

Aufgabe 3.3.10

Gegeben sei ein **zweidimensionales** ideales Quantengas aus Bosonen der Masse Null:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar c k .$$

1. Berechnen Sie das großkanonische Potential $\Omega(T, V, z)$.
2. Stellen Sie die Teilchendichte n als Funktion von T, V und z dar.
3. Untersuchen Sie, ob es eine Bose-Einstein-Kondensation geben kann. Vergleichen Sie mit Teil 3 von Aufgabe 3.3.6.

Aufgabe 3.3.11

Elektromagnetische Wellen innerhalb eines großen Kastens vom Volumen V sollen sich bei der Temperatur T im thermischen Gleichgewicht mit den Wänden befinden. In einer Kastenwand befindet sich ein Loch der Fläche dS , das so klein sein möge, dass das Gleichgewicht im Innern nicht gestört wird. Berechnen Sie die spektrale Intensität $I_\lambda(T, \vartheta)$, d. h. die Energie, die pro Zeit- und Flächeneinheit von elektromagnetischen Wellen mit Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ in einen Raumwinkel $d\Omega$, der einen Winkel ϑ mit den Flächennormalen von dS bildet, aus dem Kasten transportiert wird.

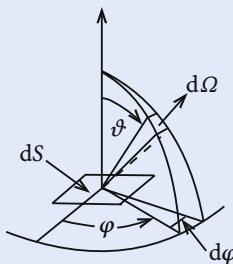


Abb. 3.23 Raumwinkelabhängigkeit der spektralen Intensität elektromagnetischer Strahlung

Aufgabe 3.3.12

1. Zeigen Sie, dass die spektrale Energiedichte $\hat{e}(\omega, T)$ der elektromagnetischen Hohlraumstrahlung ein Maximum aufweist, das durch die transzendente Gleichung

$$(3 - x) e^x = 3$$

bestimmt ist mit $x = \beta \hbar \omega$.

2. Wie verhalten sich die Frequenzen ω_1 und ω_2 zueinander, bei denen die spektralen Energiedichten zweier Hohlräume der Temperaturen T_1 und T_2 maximal werden (*Wien'sches Verschiebungsgesetz*)?

Aufgabe 3.3.13

Zeigen Sie, dass sich kinetische und potentielle Energie eines Kristallgitters wie folgt durch *Normalkoordinaten* $Q_r(\mathbf{q}, t)$ ausdrücken lassen:

$$T = \frac{1}{2} M \sum_{q,r} \dot{Q}_r^*(\mathbf{q}, t) \dot{Q}_r(\mathbf{q}, t),$$

$$V = V_0 + \frac{1}{2} M \sum_{q,r} \omega_r^2(\mathbf{q}) Q_r(\mathbf{q}, t) Q_r^*(\mathbf{q}, t).$$

Benutzen Sie dazu die Transformationsformeln (3.219) und (3.220).

Aufgabe 3.3.14

Beweisen Sie die fundamentalen Kommutatorrelationen der Normalkoordinaten $\widehat{Q}_r(\mathbf{q}, t)$ und ihrer kanonisch konjugierten Impulse $\widehat{P}_r(\mathbf{q}, t)$:

$$[\widehat{Q}_r(\mathbf{q}, t), \widehat{Q}_{r'}(\mathbf{q}, t)]_- = [\widehat{P}_r(\mathbf{q}, t), \widehat{P}_{r'}(\mathbf{q}, t)]_- = 0,$$

$$[\widehat{P}_r(\mathbf{q}, t), \widehat{Q}_{r'}(\mathbf{q}, t)]_- = \frac{\hbar}{i} \delta_{rr'} \delta_{qq'}.$$

Aufgabe 3.3.15

Für die Wärmekapazität C_V der Gitterschwingungen eines Kristalls gilt bei tiefen Temperaturen in guter Näherung das *Debye'sche T^3 -Gesetz* (3.254). Berechnen Sie im Rahmen des Debye-Modells (3.243) die führenden Temperaturkorrekturen sowohl für die innere Energie $U(T, V)$ als auch für die Wärmekapazität C_V !

Aufgabe 3.3.16

Berechnen Sie im Debye-Modell die mittlere Phononenanzahl $\langle N_p \rangle$ bei der Temperatur $T > 0$. Werten Sie das analytische Ergebnis für hohe und tiefe Temperaturen aus!

Kontrollfragen

Zu Abschnitt 3.1

1. Was sind identische Teilchen?
2. Was besagt das *Prinzip der Ununterscheidbarkeit*?
3. Wie sieht im Fall identischer Teilchen ein allgemeiner N -Teilchen-Zustand aus?
4. Was besagt der Spin-Statistik-Zusammenhang?
5. Was sind *Bosonen*, was sind *Fermionen*?
6. Wie erkennt man an der für Fermionen gültigen *Slater-Determinante* das *Pauli-Prinzip*?
7. Was versteht man unter einem *Fock-Zustand*?
8. Welche Besetzungszahlen n_α der Ein-Teilchen-Zustände $|\varphi_\alpha\rangle$ stehen Bosonen, welche Fermionen zur Verfügung?
9. Wie lauten die *fundamentalen Vertauschungsrelationen* der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Bosonen und Fermionen?
10. Wie sind *Besetzungszahl*- und *Teilchenzahloperator* definiert?
11. Wie lautet der Hamilton-Operator der idealen Quantengase in zweiter Quantisierung? Welche Eigenzustände besitzt er?
12. Warum unterscheiden sich die großkanonischen Zustandssummen von Bosonen und Fermionen?
13. Wie sehen die *mittleren Besetzungszahlen* $\langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)}$ der Ein-Teilchen-Zustände für Bosonen und Fermionen aus?
14. Welche Werte kann das chemische Potential μ für Fermionen, welche für Bosonen annehmen?
15. Welche Probleme ergeben sich bei $T = 0$ für die mittlere Bosonenbesetzungszahl?
16. Wie hängt die innere Energie des idealen Bose- (Fermi-)Gases mit der mittleren Besetzungszahl zusammen?

Zu Abschnitt 3.2

1. Nach welcher Vorschrift und unter welchen Voraussetzungen lassen sich Summen über Ein-Teilchen-Energien ($\sum_r \dots$) in Integrale verwandeln?
2. Wie sind die Funktionen $f_{5/2}(z)$, $f_{3/2}(z)$ definiert? Welcher Zusammenhang besteht zwischen ihnen?
3. Aus welchen Beziehungen für den Druck p und die Teilchendichte n berechnet sich die thermische Zustandsgleichung des idealen Fermi-Gases?
4. Wie lautet die kalorische Zustandsgleichung des idealen Fermi-Gases?
5. Welcher Zusammenhang besteht zwischen U und pV ? Wie sieht der entsprechende für das klassische ideale Gas aus?
6. Was versteht man unter einem *entarteten* bzw. *nicht entarteten* Fermi-Gas?
7. Wann ist der *klassische Grenzfall* realisiert?

8. Wie lautet die thermische Zustandsgleichung des idealen Fermi-Gases in der klassischen Grenze?
9. Welche charakteristische Energieabhängigkeit weist die Zustandsdichte $D(E)$ der idealen Quantengase auf ($\epsilon(k) \sim k^2$)?
10. Wie lautet die Wahrscheinlichkeit, dass bei der Temperatur T in einem idealen Fermi-Gas ein Zustand der Energie E besetzt ist?
11. Welche Größe gibt die Dichte der bei der Temperatur T von einem idealen Fermi-Gas besetzten Zustände an?
12. Welche Gestalt hat die Fermi-Dirac-Funktion $f_-(E)$ bei $T = 0$? Was passiert bei $T > 0$?
13. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Fermi-Energie E_F und chemischem Potential μ ?
14. Wie hängen Fermi-Wellenvektor k_F und Fermi-Energie E_F mit der Teilchendichte n zusammen?
15. Von welcher Größenordnung ist die Fermi-Temperatur einfacher Metalle?
16. Welche Integraltypen lassen sich vorteilhaft mit der Sommerfeld-Entwicklung auswerten?
17. Von welcher Form und Größenordnung ist die erste Temperaturkorrektur für das chemische Potential μ eines idealen Fermi-Gases (Metallelektronen!) gegenüber dem $T = 0$ -Wert E_F ?
18. Wie ändert sich die innere Energie des Fermi-Gases mit der Temperatur?
19. Welches charakteristische Tief temperaturverhalten weist die Wärmekapazität C_V auf?
Wie lässt sich dieses physikalisch deuten?
20. Wie hängt der Koeffizient γ der Wärmekapazität C_V mit der Zustandsdichte des Fermi-Gases zusammen?
21. Wie erklärt sich der Nullpunktsdruck des idealen Fermi-Gases?
22. Welche Gestalt hat die Entropie des Fermi-Gases? Welchen Beitrag liefern *Löcher* (unbesetzte Ein-Teilchen-Zustände), welchen Beitrag *Teilchen*?
23. Warum sollte die Suszeptibilität eines Systems aus Teilchen mit permanenten magnetischen Momenten eigentlich eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweisen? Was wird in dieser Hinsicht für die quasifreien Leitungselektronen beobachtet?
24. Wie ändert sich die Zustandsdichte des idealen Fermi-Gases im Magnetfeld, wenn dieses nur an den Spin koppelt?
25. Von welcher Größenordnung ist die Energie $\mu_B B$, wenn das Feld B etwa 10 Tesla beträgt?
26. Wie hängt die Pauli-Suszeptibilität $\chi_p(T=0)$ von der Zustandsdichte $D(E_F)$ an der Fermi-Kante ab?
27. Warum ist $\chi_p(T)$ nur sehr schwach temperaturabhängig und vergleichsweise sehr klein?
28. Aus welchen drei Bestandteilen setzt sich die isotherme Suszeptibilität des freien Elektronengases zusammen?
29. Wie ist die Zyklotronfrequenz ω_c definiert?

30. Auf welche bekannte Eigenwertgleichung lässt sich die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung eines Elektrons im homogenen Magnetfeld zurückführen?
31. Was versteht man unter *Landau-Niveaus*?
32. Welche *Quantisierung* erfährt die Bewegung eines Elektrons im homogenen Magnetfeld?
33. Welche typische Abhängigkeit zeigt der Entartungsgrad der Landau-Niveaus? Ist er von der *Landau-Quantenzahl* n abhängig?
34. Wie ordnen sich die Zustände innerhalb der Fermi-Kugel nach Einschalten eines homogenen Magnetfeldes in z -Richtung an?
35. Welche Messmöglichkeit eröffnet der *de Haas-van Alphen-Effekt*?
36. Für die *Magnetisierungsarbeit* eines thermodynamischen Systems schreibt man $B_0 dm$ oder $-m dB_0$. Können Sie diese Diskrepanz kommentieren?
37. Welcher thermodynamische Zusammenhang besteht zwischen *Magnetisierung* und *großkanonischem Potential*?
38. Wie entsteht der *Landau-Diamagnetismus*?
39. In welcher Relation stehen die Suszeptibilitäten des Pauli-Spinparamagnetismus und des Landau-Diamagnetismus zueinander?
40. Was ist das Kennzeichen des *de Haas-van Alphen-Effekts*?
41. Welche charakteristischen Abhängigkeiten zeigen Periode und Amplitude der Oszillation der isothermen Suszeptibilität des freien Elektronengases?

Zu Abschnitt 3.3

1. Welcher Wertebereich steht dem chemischen Potential des idealen Bose-Gases zur Verfügung, wenn die kleinste Ein-Teilchen-Energie mit dem Energienullpunkt zusammenfällt?
2. Welche Schwierigkeit kann sich beim idealen Bose-Gas ergeben, wenn man für makroskopische Systeme in den thermodynamischen Relationen Summen durch Integrale ersetzen will? Wie wird das Problem gelöst? Warum ist uns dieses Problem beim idealen Fermi-Gas nicht begegnet?
3. Worin unterscheidet sich das großkanonische Potential des idealen Bose-Gases von dem des idealen Fermi-Gases?
4. Wie sind die Funktionen $g_{5/2}(z)$, $g_{3/2}(z)$ definiert?
5. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Besetzung des tiefsten Energieniveaus und der Bose-Einstein-Kondensation?
6. Welcher Zusammenhang besteht zwischen U und pV beim idealen Bose-Gas? Ist er mit dem des klassischen idealen Gases und dem des idealen Fermi-Gases formal identisch?
7. Wie kann man sich erklären, dass für $z \ll 1$ die Unterschiede zwischen Bose-, Fermi- und klassischer Boltzmann-Statistik unbedeutend werden?
8. Für welche Teilchendichten und Temperaturen ist der *klassische Grenzfall* des idealen Bose-Gases realisiert?

9. Wie lautet die thermische Zustandsgleichung des idealen Bose-Gases in der *klassischen Grenze*? Wie unterscheidet sich diese von der des idealen Fermi-Gases?
10. Wann spricht man von einem *entarteten* Bose-Gas?
11. Welche Bedingung bestimmt den Beginn der Bose-Einstein-Kondensation?
12. Welchen Wert nimmt die Fugazität z im *Kondensationsgebiet* für $V \rightarrow \infty$ an?
13. Welche Temperaturabhängigkeit weist die Zahl N der im tiefsten Energieniveau *kondensierten* Bosonen auf?
14. Man sagt, dass unterhalb der kritischen Temperatur T_C das ideale Bose-Gas als Gemisch von zwei Phasen vorliege. Was ist damit gemeint?
15. Welchen qualitativen Verlauf haben die Isothermen des $p-(1/n)$ -Diagramms für das ideale Bose-Gas?
16. Wie hängt der Druck des idealen Bose-Gases im *Kondensationsgebiet* von der Teilchendichte ab?
17. Welche *Dichten* besitzen das *Kondensat* und die *gasförmige Phase* im *Kondensationsgebiet*, in dem sie miteinander im Gleichgewicht stehen?
18. Wie verhält sich die Entropie des idealen Bose-Gases am absoluten Nullpunkt? Ist der Dritte Hauptsatz, so wie beim klassischen idealen Gas, verletzt?
19. Welchen qualitativen Verlauf zeigt die Wärmekapazität des idealen Bose-Gases als Funktion der Temperatur?
20. Welchen Wert nimmt die Wärmekapazität bei der kritischen Temperatur T_C an? Wie verhält sie sich für $T \rightarrow \infty$?
21. Wie verhält sich das chemische Potential μ für $T \rightarrow \infty$? Gegen welchen Grenzwert strebt die Fugazität für $T \rightarrow \infty$?
22. Warum ist das chemische Potential μ von Photonen, Phononen und Magnonen gleichermaßen Null?
23. Welche charakteristischen Eigenschaften besitzt das Photon?
24. Welche Einstellmöglichkeiten besitzt der Photonenspin?
25. Welche Energieabhängigkeit besitzt die Zustandsdichte des Photonengases?
26. Welche Temperaturabhängigkeit besitzt der Druck des Photonengases?
27. Wie hängt die mittlere Photonenzahl von der Temperatur ab? Was gilt für $T \rightarrow 0$?
28. Was besagt das Stefan-Boltzmann-Gesetz für das Photonengas?
29. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Druck und Energiedichte der elektromagnetischen Strahlung?
30. Auf welche physikalische Größe bezieht sich die Planck'sche Strahlungsformel?
31. Was versteht man in Verbindung mit den Gitterschwingungen eines Festkörpers unter der *harmonischen Näherung*?
32. Was sind *Dispersionszweige*?
33. Welche Struktur hat die (klassische) Hamilton-Funktion des Kristallgitters in der harmonischen Näherung nach Transformation auf *Normalkoordinaten*?
34. Was ist ein Phonon?
35. Woran erkennt man, dass Phononen Bosonen sind?
36. Wodurch ist der Schwingungszustand eines Kristallgitters festgelegt?

37. Für welchen Temperaturbereich sollte die *harmonische Näherung* vertrauenswürdig sein?
38. Von welchen vereinfachenden Annahmen geht das Debye-Modell aus?
39. Wodurch ist die *Debye-Frequenz* ω_D bestimmt?
40. Welche Energieabhängigkeit besitzt die Zustandsdichte des Phononengases im Debye-Modell?
41. Was muss *klassisch* als Wärmekapazität des Phononengases erwartet werden?
42. Was versteht man unter der *Debye-Temperatur* T_D ?
43. Welche Temperaturabhängigkeit besitzt die innere Energie des Phononengases in den Bereichen $T \gg T_D$ und $T \ll T_D$?
44. Wie verhält sich die Wärmekapazität des Phononengases für tiefe Temperaturen? Ist der Dritte Hauptsatz erfüllt?
45. Welchen Wert nimmt die Wärmekapazität für hohe Temperaturen an?

Phasenübergänge

4

Kapitel 4

4.1	Begriffe	282
4.1.1	Phasen	282
4.1.2	Phasenübergang erster Ordnung	284
4.1.3	Phasenübergang zweiter Ordnung	288
4.1.4	Ordnungsparameter	291
4.1.5	Kritische Fluktuationen	293
4.1.6	Aufgaben	297
4.2	Kritische Phänomene	301
4.2.1	Kritische Exponenten	301
4.2.2	Skalengesetze	308
4.2.3	Korrelationsfunktion	315
4.2.4	Aufgaben	319
4.3	Klassische Theorien	321
4.3.1	Landau-Theorie	321
4.3.2	Räumliche Fluktuationen	324
4.3.3	Kritische Exponenten	327
4.3.4	Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie	330
4.3.5	Modell eines Paramagneten	332
4.3.6	Molekularfeldnäherung des Heisenberg-Modells	336
4.3.7	Van der Waals-Gas	342
4.3.8	Paarkorrelation und Strukturfaktor	344
4.3.9	Ornstein-Zernike-Theorie	347

4.3.10 Aufgaben	351
4.4 Ising-Modell	355
4.4.1 Das eindimensionale Ising-Modell ($B_0 = 0$)	357
4.4.2 Transfer-Matrix-Methode	359
4.4.3 Thermodynamik des $d = 1$ -Ising-Modells	362
4.4.4 Zustandssumme des zweidimensionalen Ising-Modells	364
4.4.5 Der Phasenübergang	373
4.4.6 Das Gittergas-Modell	377
4.4.7 Thermodynamische Äquivalenz von Gittergas- und Ising-Modell .	381
4.4.8 Aufgaben	384
4.5 Thermodynamischer Limes	388
4.5.1 Problematik	388
4.5.2 „Katastrophische“ Potentiale	390
4.5.3 „Stabile“ Potentiale	393
4.5.4 Kanonische Gesamtheit	394
4.5.5 Großkanonische Gesamtheit	397
4.6 Mikroskopische Theorie des Phasenübergangs	399
4.6.1 Endliche Systeme	400
4.6.2 Die Sätze von Yang und Lee	404
4.6.3 Mathematisches Modell eines Phasenübergangs	407
4.6.4 Aufgaben	411
Kontrollfragen	412

Die Frage nach den Ursachen und den Mechanismen der *Phasenübergänge* zählt zu den ältesten Problemen der Physik. Seit Begründung der Naturphilosophie dachten Wissenschaftler darüber nach, warum es die vier verschiedenen Elemente *Feuer, Wasser, Erde, Luft* gibt und unter welchen Bedingungen sich diese *Erscheinungsformen der Materie* ineinander umwandeln können. Wir haben uns mit der Theorie der Phasenübergänge, die nach wie vor hochaktuell ist und ein wichtiges Anwendungsgebiet der *Statistischen Physik* darstellt, bereits in Bd. 4 dieses **Grundkurs: Theoretische Physik** beschäftigt, soweit dieses im Rahmen der klassischen phänomenologischen Thermodynamik möglich war. In knapper Form werden wir in dem einleitenden Abschn. 4.1 die wichtigsten Resultate und Begriffe noch einmal zusammenstellen und einige für das Folgende wichtige Ergänzungen formulieren, um uns dann in Abschn. 4.2 etwas eingehender mit den *kritischen Phänomenen* zu befassen, die im Zusammenhang mit so genannten *Phasenübergängen zweiter Ordnung* beobachtet werden.

Vielleicht kann man als *Geburtsstunde* der neuzeitlichen Theorie der Phasenübergänge die Publikation der Dissertationsschrift von J.D. van der Waals (1873) bezeichnen, die eine erste qualitative Deutung dieses Phänomens am Beispiel des realen Gases beinhaltete. P. Weiß (1907) gelang bereits vor der Entwicklung der Quantenmechanik eine *Modellierung* des Phasenübergangs in einem Ferromagneten, obwohl es sich beim Ferromagnetismus eigentlich um ein rein quantenmechanisches Phänomen handelt (*Bohr-van Leeuwen-Theorem*, Aufgabe 1.4.9, Teil 2). Der *Weiß'sche Ferromagnet* erweist sich als thermodynamisch äquivalent zum *van der Waals-Gas*. Man zählt beide zu den so genannten **klassischen Theorien** des Phasenübergangs. Dazu gehören auch die *Ornstein-Zernike-Theorie*, mit der sich das Phänomen der *kritischen Opaleszenz* in der Lichtstreuung verstehen lässt, sowie die allgemeine *Landau-Theorie*. Diese *klassischen Theorien* sollen allesamt in Abschn. 4.3 besprochen werden.

Das erste nichttriviale Modell eines Ferromagneten unter Berücksichtigung mikroskopischer Wechselwirkungen wird E. Ising zugeschrieben und nach ihm benannt. Es ist durch die Hamilton-Funktion,

$$\tilde{H} = -J \sum_{i,j} S_i S_j - \mu B_0 \sum_i S_i \quad (B_0 = \mu_0 H; \quad H: \text{Magnetfeld}) \quad (4.1)$$

definiert, für die wir hier ausnahmsweise zur Unterscheidung vom Magnetfeld H die Bezeichnung \tilde{H} verwenden. Mit \tilde{H} ist die Modellvorstellung von an Gitterplätzen eines Festkörpers lokalisierten, miteinander wechselwirkenden magnetischen Momenten μ_i verknüpft. Diese werden durch klassische, eindimensionale Spins S_i ($\mu_i = \mu S_i$) mit zwei antiparallelen Einstellmöglichkeiten ($S_i = \pm 1 \quad \forall i$) simuliert. Die Wechselwirkung wird durch J vermittelt und soll nur zwischen nächstbenachbarten Spins stattfinden. Es gibt wohl kein anderes theoretisches Modell, das in der Vergangenheit so intensiv untersucht wurde, wie dieses **Ising-Modell**. Ising selbst hatte als Doktorand die Aufgabe herauszufinden, ob über die mikroskopische Wechselwirkung J ein *spontane*, d. h. nicht durch ein äußeres

Magnetfeld H erzwungene Ordnung der Spins, wie sie für Ferromagnete typisch ist, erklärt werden kann. Ising löste das eindimensionale $d = 1$ -Modell exakt (Z. Phys. **31**, 253 (1925)), fand aber **keinen** Phasenübergang, wie es die Weiß'sche Theorie eigentlich hätte vermuten lassen, die für alle Gitterdimensionen d einen solchen liefert. Das $d = 2$ -Modell konnte er dagegen nicht lösen. Die Tatsache, dass das zweidimensionale Ising-Modell im Gegensatz zum eindimensionalen tatsächlich einen Phasenübergang aufweist, ist erst sehr viel später demonstriert worden, nämlich von R. Peierls (1936: Existenzbeweis für einen Phasenübergang für $d \geq 2$), H. A. Kramers und G. H. Wannier (1941: T_C -Bestimmung im $d = 2$ -Modell) sowie insbesondere L. Onsager (1944: freie Energie des $d = 2$ -Modells, 1948: Magnetisierungskurve, kritischer Exponent $\beta = 1/8$) und C. N. Yang (1952: erste publizierte Herleitung der spontanen Magnetisierung im $d = 2$ -Modell). Die vollständige Lösung des dreidimensionalen Modells liegt auch heute noch nicht vor, jedoch sind die bekannten Approximationen inzwischen so überzeugend, dass von der noch ausstehenden, analytisch exakten Lösung kaum zusätzliche Information zu erwarten ist. Dieses für die Theorie des Phasenübergangs so wichtige Ising-Modell soll in Abschn. 4.4 behandelt werden.

An verschiedenen Stellen der vergangenen Kapitel sind wir bereits auf die Bedeutung des **thermodynamischen Limes** gestoßen. Wir haben, zum Beispiel, gelernt, dass nur für das *asymptotisch große* System erwartet werden kann, dass mikroskopische, kanonische und großkanonische Gesamtheit zu äquivalenten physikalischen Aussagen kommen. Auf der anderen Seite ist es natürlich nicht trivial, dass relevante Größen, wie die kanonische oder großkanonische Zustandssumme, in der Grenze $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ überhaupt existieren. Es sollen deshalb in Abschn. 4.5 die Konsequenzen des thermodynamischen Limes detailliert untersucht werden. Das wird insbesondere für die von T. D. Lee und C. N. Yang (1952) entwickelte, mikroskopisch korrekte Beschreibung des Phasenübergangs wichtig, mit der wir uns zum Abschluss in Abschn. 4.6 befassen wollen. Der Phasenübergang *verrät* sich durch gewisse *Unregelmäßigkeiten*, d. h. Nichtanalytizitäten, in den thermodynamischen Potentialen am Übergangspunkt, die wiederum mathematisch nur für das unendlich große System erkennbar sind.

4.1 Begriffe

Wir wollen zunächst in geraffter Form einige Ergebnisse zusammenstellen, die wir im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik (Bd. 4) abgeleitet haben.

4.1.1 Phasen

Fundamental ist der Begriff der *Phase*, mit dem man eine mögliche *Zustandsform* eines makroskopischen Systems im thermischen Gleichgewicht bezeichnet. Ein und derselbe *Stoff*

4.1 Begriffe

kann je nach äußereren Bedingungen in ganz unterschiedlichen Phasen existieren, die sich dadurch gegeneinander abgrenzen, dass gewisse makroskopische Observable in ihnen unterschiedliche Werte annehmen. Unterscheidende Merkmale sind zum Beispiel:

1. *Dichte*: Gas, Flüssigkeit, Festkörper;
2. *Magnetisierung*: Paramagnet, Ferromagnet, Antiferromagnet;
3. *Elektrisches Dipolmoment*: Paraelektrikum, Ferroelektrikum;
4. *Elektrische Leitfähigkeit*: Isolator, Metall, Supraleiter;
5. *Kristallstruktur*: z. B. α -Fe (kubisch raumzentriert (b. c. c.)), γ -Fe (kubisch flächenzentriert (f. c. c.)).

In vielen Systemen gibt es für gewisse Variable wie die Temperatur T , den Druck p , das Magnetfeld H , ... so genannte **kritische Bereiche**, in denen Änderungen dieser Variablen Übergänge von der einen in die andere Phase bewirken. Um solche soll es im Folgenden gehen.

Erinnern wir uns zunächst an den allgemeinen Fall eines aus α Komponenten ($j = 1, 2, \dots, \alpha$) zusammengesetzten Systems, das in π Phasen ($v = 1, 2, \dots, \pi$) existieren kann. Bei den verschiedenen Komponenten möge es sich z. B. um unterschiedliche Teilchensorten handeln. Ist das System *isoliert*, so laufen, wie wir wissen, sämtliche noch möglichen Prozesse stets so ab, dass die Entropie dabei nicht abnimmt. Im Gleichgewicht ist $dS = 0$. Aus dieser Tatsache haben wir in Abschn. 4.1.1 (Bd. 4) ableiten können, dass alle koexistierenden Phasen dieselbe Temperatur T und denselben Druck p sowie pro Komponente dasselbe chemische Potential μ_j besitzen.

Handelt es sich dagegen um ein *geschlossenes* System ($N = \text{const}$) mit $T = \text{const}$ und $p = \text{const}$, so ist im Gleichgewicht die freie Enthalpie G minimal, $dG = 0$. Daraus lässt sich folgern, dass alle Phasen einer bestimmten Komponente dasselbe chemische Potential besitzen müssen ($\mu_{jv} \equiv \mu_j \quad \forall v$; (4.11), Bd. 4). Eine weitere wichtige Schlussfolgerung betrifft die Zahl f der Freiheitsgrade, d. h. die Zahl der unabhängigen Variablen, auf die die **Gibb'sche Phasenregel** ((4.15), Bd. 4),

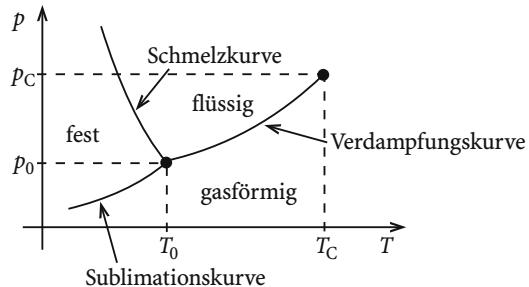
$$f = 2 + \alpha - \pi , \quad (4.2)$$

zutrifft. Man mache sich die Bedeutung dieser Regel noch einmal an dem bekannten Beispiel des H_2O -Phasendiagramms ($\alpha = 1$) klar.

Im *Trielpunkt* (p_0, T_0) stehen drei Phasen ($\pi = 3$) miteinander im Gleichgewicht. Dies bedeutet $f = 0$. Es gibt selbstverständlich für den Trielpunkt keine unabhängig einstellbare Variable. Auf der Verdampfungs- (Sublimations-, Schmelz-)Kurve befinden sich zwei Phasen ($\pi = 2$) im Gleichgewicht, sodass $f = 1$ folgt. Es lässt sich demnach noch eine Variable frei wählen, z. B. die Temperatur; alles andere liegt dann fest.

Auf der Verdampfungskurve sind die freien Enthalpien der Flüssigkeit (G_f) und des Dampfes (G_g) gleich. Sie ändern sich also längs der Kurve in identischer Weise: $dG_f = dG_g$.

Abb. 4.1 Phasendiagramm des H₂O



Daraus leitet sich die **Clausius-Clapeyron-Gleichung** ((4.19), Bd. 4) ab:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q}{T(v_g - v_f)} . \quad (4.3)$$

$\Delta Q = T(s_g - s_f)$ ist die *latente Umwandlungswärme* pro Teilchen, die zur Überwindung der Kohäsionskräfte benötigt wird. v_g (v_f) und s_g (s_f) sind das Volumen und die Entropie pro Teilchen in der Gas- (Flüssigkeits-) Phase. Es handelt sich in beiden Fällen um erste partielle Ableitungen der freien Enthalpie. Diese müssen, damit (4.3) Sinn macht, offensichtlich für die beiden Phasen *Gas* und *Flüssigkeit* verschieden sein. Beim Überschreiten der Koexistenzlinie verhält sich die freie Enthalpie selbst stetig, während ihre ersten Ableitungen Diskontinuitäten aufweisen. Das sind die Charakteristika eines *Phasenübergangs erster Ordnung*.

4.1.2 Phasenübergang erster Ordnung

Man beobachtet im Experiment verschiedene Typen von Phasenübergängen. Deren älteste Klassifikation stammt von Ehrenfest (1933), die dem Phasenübergang eine *Ordnung* zuschreibt. Ein

- ▶ Phasenübergang n -ter Ordnung

ist danach dadurch ausgezeichnet, dass die $(n - 1)$ ersten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie G nach ihren *natürlichen* Variablen (T und p für das *fluide System*, T und $B_0 = \mu_0 H$ für den *Magneten*) am *Übergangspunkt* stetig sind, wohingegen mindestens eine der n -ten Ableitungen dort eine Unstetigkeit aufweist. Mit wachsender Ordnung des Phasenübergangs dürften allerdings die Unterschiede der am Übergangspunkt koexistierenden Phasen immer unbedeutender werden, sodass die Frage nahe liegt, bis zu welcher Ordnung es überhaupt Sinn macht, von zwei *verschiedenen* Phasen zu sprechen. Von praktischem Interesse können nur die niedrigsten Ordnungen sein. Den

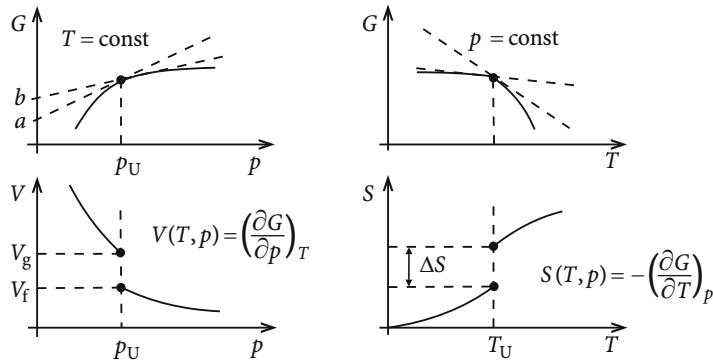


Abb. 4.2 Qualitatives Verhalten der freien Enthalpie und ihrer ersten Ableitungen nach den natürlichen Variablen am Umwandlungspunkt eines Phasenübergangs erster Ordnung

► Phasenübergang erster Ordnung

haben wir bereits kurz andiskutiert. Für ihn gilt die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* (4.3). Wir wollen uns an dieser Stelle kurz die *geometrische Interpretation* des Phasenübergangs erster Ordnung aus Abschn. 4.2.1 in Bd. 4 in Erinnerung rufen, und zwar zunächst für das fluide System. Ausgangspunkt ist der mit Hilfe der *Stabilitätsbedingungen* $c_p \geq 0$, $\kappa_T \geq 0$ für Wärmekapazität und Kompressibilität leicht beweisbare Satz (Abschn. 4.2.1, Bd. 4), dass die freie Enthalpie $G(T, p)$ in beiden Variablen T und p **konkav** ist. Dabei nennt man eine Funktion $f(x)$ *konkav in x*, wenn für alle λ mit $0 \leq \lambda \leq 1$ und beliebige Punktpaare x_1, x_2 ($x_1 > x_2$) gilt:

$$f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) \geq \lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2).$$

Man nennt dagegen $f(x)$ *konvex*, wenn $-f(x)$ konkav ist, d. h., wenn sich in der obigen Beziehung das Ungleichheitszeichen umdreht. Bei einer konkaven (konvexen) Funktion $f(x)$ verläuft die Sehne, die die Punkte $f(x_1)$ und $f(x_2)$ miteinander verbindet, im Bereich $x_1 \leq x \leq x_2$ stets unterhalb (oberhalb) oder auf der Kurve $f(x)$. Ist $f(x)$ sogar zweimal differenzierbar, dann folgt Konkavität (Konvexität) aus $f''(x) \leq 0$ (≥ 0) für alle x .

Für die freie Enthalpie $G(T, P)$ ergibt sich am Umwandlungspunkt qualitativ das in Abb. 4.2 skizzierte Bild. Das Potential selbst ist stetig, wohingegen die ersten Ableitungen Unstetigkeitssprünge aufweisen. Der Sprung ΔS der Entropie definiert die *Umwandlungs-wärme* $\Delta Q = T_U \Delta S$. Die *freie Energie* $F(T, V)$ ist als Funktion von T **konkav** und als Funktion von V **konvex**. Als Funktion von T bei festem Volumen V verhält sie sich qualitativ ganz ähnlich wie die freie Enthalpie G bei festem p . Bei $T = T_U$ zeigt auch $S(T, V) = -(\partial F / \partial T)_V$ eine Diskontinuität. Die Volumenabhängigkeit der freien Energie lässt dagegen den Phasenübergang erster Ordnung durch ein lineares Teilstück im Bereich $V_f \leq V \leq V_g$ erkennen. Es gilt dort:

$$F(T, V) = -p_U V + G(T, p_U).$$

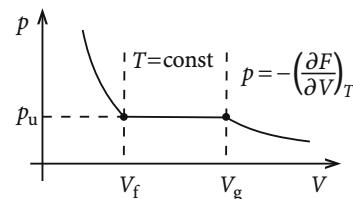
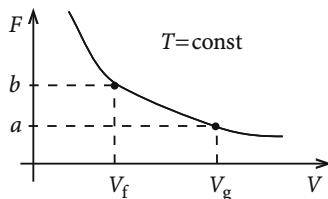
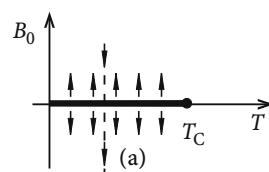
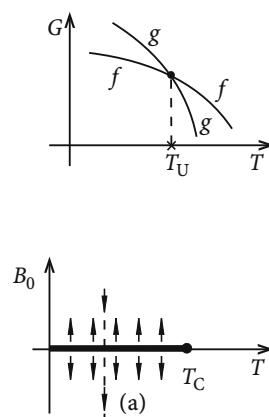


Abb. 4.3 Qualitativer Verlauf der freien Energie und des Druckes eines fluiden Systems beim Phasenübergang erster Ordnung. V_f (V_g): Volumen der flüssigen (gasförmigen) Komponente im Zweiphasengebiet

Abb. 4.4 Schematische Darstellung der freien Enthalpie eines fluiden Systems zur Deutung metastabiler Phasen beim Übergang ersten Ordnung (f : flüssig; g : gasförmig)

Abb. 4.5 Phasendiagramm des magnetischen Systems



Dem entspricht im pV -Diagramm ein horizontales Teilstück der Isothermen. Typisch für Phasenübergänge erster Ordnung ist die experimentell belegte Existenz von **metastabilen** Phasen (z. B. *überhitzte* Flüssigkeit, *übersättigter* Dampf,...). Diese legen die Vorstellung nahe, dass thermodynamische Potentiale wie $G(T, p)$ für jede Phase durch einen eigenständigen analytischen Ausdruck dargestellt werden, der sich in die jeweils andere Phase fortsetzen lässt. Bei gegebenem Druck p schneiden sich die beiden Enthalpiekurven in $T = T_U$ (g : gasförmig, f : flüssig).

Die Phase mit kleinerem G ist stabil. Die resultierende *stabile* G -Kurve besitzt dann einen *Knick* bei $T = T_U$, ist dort also noch stetig, aber mit unstetiger erster Ableitung.

Für das magnetische System lassen sich ganz analoge Überlegungen anstellen, wenn man die magnetische Induktion $B_0 = \mu_0 H$ in Analogie zum Druck p und das magnetische Moment m zum Volumen V setzt. Im Detail sind jedoch kleinere Unterschiede zu beachten. Das Phasendiagramm zeigt bereits eine Besonderheit. Im magnetischen System kann nur im Nullfeld und für $T < T_C$ (T_C : *kritische Temperatur*) ein Phasenübergang stattfinden, der dann von erster Ordnung ist. Das magnetische Moment ändert beim Überschreiten (Weg (a) in Abb. 4.5) der Phasengrenze, die mit der Strecke $0 \leq T \leq T_C$ der T -Achse identisch ist, das Vorzeichen. Die thermodynamischen Potentiale $G(T, B_0)$ und $F(T, m)$ sind aufgrund

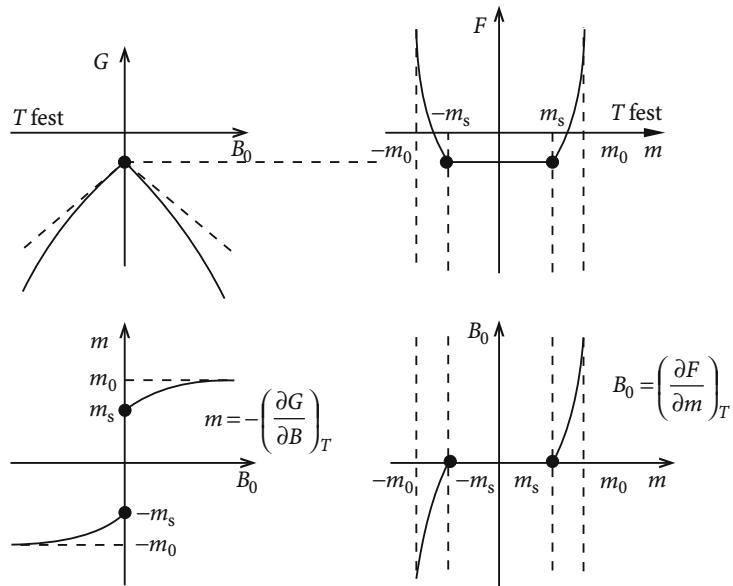


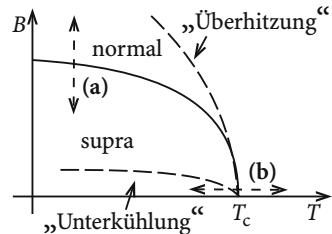
Abb. 4.6 Qualitatives Verhalten der freien Enthalpie G und der freien Energie F sowie ihrer ersten partiellen Ableitungen nach dem Feld B_0 bzw. nach dem magnetischen Moment m beim Phasenübergang erster Ordnung

der positiv-definiten Wärmekapazitäten als Funktion von T wie im fluiden System beide konkav.

Da die Suszeptibilität χ_T , das *magnetische Analogon* zur Kompressibilität κ_T des fluiden Systems, jedoch auch negativ sein kann (Diamagnetismus!), ist die Aussage bezüglich der B_0 - bzw. m -Abhängigkeiten nicht ganz eindeutig. Schließt man aber Diamagnetismus aus den Überlegungen aus, so lässt sich feststellen, dass $G(T, B_0)$ als Funktion von B_0 konkav und $F(T, m)$ als Funktion von m konvex sind. Damit lässt sich auch für das magnetische System der Phasenübergang erster Ordnung qualitativ leicht skizzieren.

Wegen $B_0 = 0$ am Phasenübergangspunkt ist das lineare Teilstück der freien Energie im *Übergangsbereich* horizontal. Das magnetische Moment m ist eine ungerade Funktion des Feldes. Beim Umpolen des Feldes klappt das magnetische Moment in die entgegengesetzte Richtung. Das ist wiederum auch nur dann möglich, wenn F als Funktion von m gerade ist. Der Phasenübergang erster Ordnung manifestiert sich in dem Unstetigkeitssprung des Moments bei $B_0 = 0$. Mit wachsendem Feld nimmt das Moment stetig zu und nähert sich asymptotisch dem *Sättigungswert* $\pm m_0$. Die freie Enthalpie $G(T, B_0)$ wird deshalb für große Felder eine lineare Funktion von B_0 , während die freie Energie $F(T, m)$ als Funktion von m bei $|m| \geq m_0$ divergiert und für $|m| \geq m_0$ natürlich nicht definiert ist.

Abb. 4.7 Temperaturverhalten des kritischen Magnetfeldes eines Supraleiters



4.1.3 Phasenübergang zweiter Ordnung

Der Phasenübergang erster Ordnung wird durch das Ehrenfest-Schema korrekt beschrieben, wohingegen bei denen von zweiter und höherer Ordnung Zweifel und Kritik angebracht sind. Im *strengen Ehrenfest'schen Sinn* müssten bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

1. $G(T, p)$ stetig am Umwandlungspunkt;
2. $S(T, p), V(T, p)$ stetig am Umwandlungspunkt;
3. C_p, κ_T unstetig am Umwandlungspunkt;
4. *Phasengrenzkurve* festgelegt durch die

Ehrenfest-Gleichungen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{TV} \frac{C_p^{(1)} - C_p^{(2)}}{\beta^{(1)} - \beta^{(2)}} = \frac{\beta^{(1)} - \beta^{(2)}}{\kappa_T^{(1)} - \kappa_T^{(2)}}. \quad (4.4)$$

Die Indizes (1) und (2) beziehen sich auf die beiden, an der *Phasengrenze* im Gleichgewicht stehenden Phasen. Mit β ist hier der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient ($\beta = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$) gemeint und nicht etwa die reziproke Temperatur. Die Ableitung der Ehrenfest-Gleichungen haben wir im Zusammenhang mit Gleichung (4.41) in Bd. 4 durchgeführt. Dabei wird der obige Punkt 2 ausgenutzt, d. h. genauer die Tatsache, dass längs der Koexistenzlinie $dS^{(1)} = dS^{(2)}$ und $dV^{(1)} = dV^{(2)}$ sein müssen.

Die Ehrenfest-Definition eines Phasenübergangs zweiter Ordnung ist lange Zeit akzeptiert worden, da zunächst kein Gegenbeispiel bekannt war und da sie von den *klassischen Theorien* (Abschn. 4.3) strikt bestätigt wird. Eine prominente experimentelle Realisierung liefert der Supraleiter. Die unterhalb der kritischen Temperatur T_C vorliegende *supraleitende Phase* kann durch ein Magnetfeld zerstört werden. Für $B \geq B_C = \mu_0 H_C$ wird das entsprechende Metall wieder normalleitend (Abb. 4.7). Wird bei einer Temperatur $T < T_C$ die Koexistenzlinie überschritten (Weg (a) in Abb. 4.7), so vollzieht sich eindeutig ein Phasenübergang erster Ordnung. Sogar die schon erwähnten metastabilen Phasen lassen sich beobachten.

4.1 Begriffe

Abb. 4.8 Temperaturverlauf der Nullfeld-Wärmekapazität eines Supraleiters

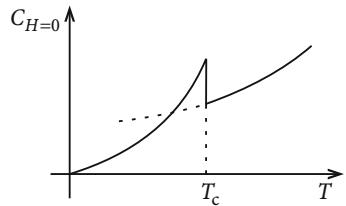
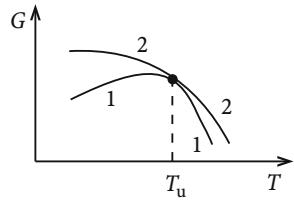


Abb. 4.9 Hypothese von zwei Enthalpiekurven beim Phasenübergang zweiter Ordnung, je eine für die beiden am Übergangspunkt im Gleichgewicht stehenden Phasen 1 und 2



Bei extrem reinem Aluminium hat man die normalleitende Phase bis zu $\approx 1/20 B_C$ herunter erhalten können (*Unterkühlung*).

Findet dagegen der Übergang im Nullfeld statt (Weg (b) in Abb. 4.7), so ist er im *strenge Ehrenfest'schen Sinne* von zweiter Ordnung. Die Wärmekapazität $C_{H=0}$ vollzieht einen endlichen Sprung bei T_C (s. Abb. 4.8).

Die heutige Kritik an der Ehrenfest-Klassifikation ist recht vielfältig. Im Experiment sind die Phasenübergänge, die nicht von erster Ordnung sind, außer beim Supraleiter eher durch Singularitäten als durch endliche Sprünge in den Wärmekapazitäten und Kompressibilitäten (Suszeptibilitäten) ausgezeichnet. Natürlich ist streng genommen im Experiment eine Singularität nicht von einem *sehr großen Sprung* zu unterscheiden. Die Anzeichen deuten aber doch sehr stark auf wirkliche Divergenzen hin. Die exakte *Onsager-Lösung* des $d = 2$ -Ising-Modells (Abschn. 4.4) führt auf eine *logarithmische* C_V -Singularität, die ebenfalls nicht in das Schema passt. Die Kritik, dass die Ehrenfest-Klassifikation **zu eng** ist, ist also sicher berechtigt.

Zu einer gewissen Verwirrung können auch die *metastabilen Phasen* führen, die ja die Vorstellung von **zwei** Enthalpiekurven nahelegen, eine eigenständige für jede der am Übergang beteiligten Phasen, was bei den Phasenübergängen erster Ordnung ja auch sinnvoll zu sein scheint. Wenn das nun aber andererseits auch für die von zweiter Ordnung zuträfe, so ergäben sich erhebliche Widersprüche. Konkavität und stetige Differenzierbarkeit der *stabilen* Enthalpiekurve verbieten nämlich einen Schnittpunkt von G_1 und G_2 . Also müssen sich die beiden Kurven bei T_U *aneinanderschmiegen* (Abb. 4.9). Dann ist aber gar kein Phasenübergang erkennbar, die Phase (1) wäre vielmehr überall stabil. Dieser Widerspruch kann nur dadurch aufgelöst werden, dass bei der obigen Argumentation eine falsche Analogie zwischen Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung zugrunde gelegt wird. In der Tat sind *metastabile Phasen*, die ja der Grund für die Annahme von zwei unabhängigen Enthalpie-

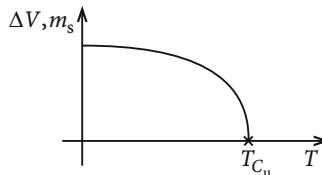


Abb. 4.10 Temperaturabhängigkeit der Unstetigkeiten in den ersten partiellen Ableitungen thermodynamischer Potentiale beim Phasenübergang erster Ordnung: Volumensprung ΔV des fluiden Systems und spontanes magnetisches Moment m_s des magnetischen Systems

kurven sind, auch nur bei Übergängen erster Ordnung realisiert. Das ist sehr eindrucksvoll beim Supraleiter zu beobachten (s. Abb. 4.7).

Das *Ehrenfest-Schema* hat sich aus den erwähnten Gründen letztlich nicht durchsetzen können. Man unterscheidet heute nur noch zwei Typen von Phasenübergängen, nämlich die von *erster Ordnung*, die auch als **diskontinuierlich** bezeichnet werden, und solche von *zweiter Ordnung*, die **kontinuierlich** genannt werden. Die Phasenübergänge erster Ordnung bleiben so, wie in Abschn. 4.1.2 definiert. Sie sind an bestimmten Unstetigkeiten in den ersten partiellen Ableitungen thermodynamischer Potentiale zu erkennen, zum Beispiel am *Volumensprung* $\Delta V = V_g - V_f$ (s. Abb. 4.2) oder am *spontanen* magnetischen Gesamtmoment m_s (s. Abb. 4.6). Die Größe dieser Sprünge erweist sich nun aber als temperaturabhängig. Sie nimmt in der Regel mit wachsender Temperatur ab, um bei der *kritischen Temperatur* T_C zu verschwinden. Die ersten Ableitungen werden dann wieder stetig. Es tritt zum Beispiel im fluiden System keine latente Umwandlungswärme mehr auf. Stellt sich jedoch heraus, dass mindestens eine der zweiten partiellen Ableitungen in T_C *nicht-analytisch* ist, so liegt ein *Phasenübergang zweiter Ordnung* vor. Experimentell beobachten lässt sich dieser an den *Response-Funktionen*:

Wärmekapazität:

$$C_{V(m)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V(m)} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V(m)},$$

$$C_{p(H)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p(H)} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p(H)}.$$

Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T.$$

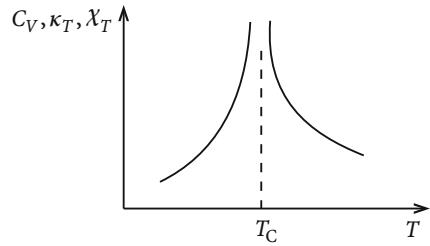
Suszeptibilität:

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right)_T$$

$$(H: \text{Magnetfeld}).$$

4.1 Begriffe

Abb. 4.11 Schematische Illustration eines Phasenübergangs zweiter Ordnung



Bei den *Nicht-Analytizitäten* kann es sich um endliche Diskontinuitäten (s. Supraleiter) oder um wirkliche Divergenzen handeln. Dass man die Übergänge zweiter Ordnung auch als *kontinuierlich* bezeichnet, erklärt sich aus der Stetigkeit der ersten Ableitungen.

4.1.4 Ordnungsparameter

Neben den *Nicht-Analytizitäten* sind als weitere typische Merkmale der kontinuierlichen Phasenübergänge die so genannten **Ordnungsparameter** zu nennen. Darunter versteht man makroskopische Variable, die nur für eine der beiden am Übergang beteiligten Phasen sinnvoll definierbar sind. Die Bezeichnung drückt aus, dass diese Variablen etwas mit dem Wechsel des Ordnungszustandes zu tun haben. In einem thermodynamischen Viel-Teilchen-System stehen nämlich stets zwei gegenläufige Tendenzen im Wettstreit, was man sich leicht an der *freien Energie* $F = U - TS$ klar macht. Diese muss im Gleichgewicht ein Minimum annehmen. Eine möglichst kleine innere Energie U ist demnach *günstig*, was in der Regel als Folge der Teilchenwechselwirkungen durch hohe Ordnung im System erreicht wird. Bei dem durch die Hamilton-Funktion (4.1) beschriebenen Ising-Modell, zum Beispiel, macht offenbar für positive Koppelkonstanten $J > 0$ eine kollektive Ausrichtung sämtlicher *Spins* parallel zum äußeren Magnetfeld die innere Energie $U = \langle \tilde{H} \rangle$ minimal. *Günstig* wäre aber auch eine möglichst große Entropie S . Dieses impliziert nun aber eine möglichst hohe Unordnung im System. Die beiden gegenläufigen Tendenzen erfordern einen Kompromiss, der sicher von der Temperatur T abhängen wird. Bei hohen Temperaturen dominiert die Unordnungs-, bei tiefen die Ordnungstendenz. Falls es dadurch zu einem Phasenübergang kommt, wird die Tieftemperatur- gegenüber der Hochtemperaturphase durch einen höheren Ordnungszustand ausgezeichnet sein.

Wir geben einige Beispiele für *Ordnungsparameter* an:

1. Gas-Flüssigkeit

Kühlt man längs des in Abb. 4.12 skizzierten Weges bei der kritischen Teilchendichte $n_C = N/V_C$ ab, so zerfällt unterhalb T_C das zuvor homogene System in zwei Phasen, Flüssigkeit und Gas, mit unterschiedlichen Teilchendichten $n_{F,G} = N_{F,G}/V_{F,G}$. Damit

Abb. 4.12 Isothermen des fluiden Systems zur Definition des Ordnungsparameters

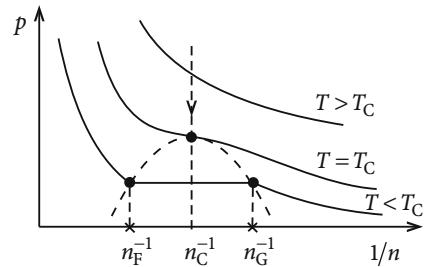
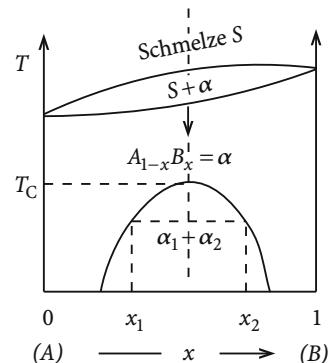


Abb. 4.13 Phasendiagramm eines Mischkristalls $A_{1-x}B_x$ zur Festlegung des Ordnungsparameters



wird eine neue Variable definiert,

$$\Delta n = n_F - n_G , \quad (4.5)$$

die in der Hochtemperaturphase ($T > T_C$) bedeutungslos ist. Δn ist der *Ordnungsparameter* des Gas-Flüssigkeit-Systems.

2. Ferromagnet

Unterhalb der Curie-Temperatur ($T < T_C$) besitzt der Ferromagnet ein *spontanes*, also nicht durch ein äußeres Feld erzwungenes magnetisches Moment m_S . Ordnungsparameter des Phasenübergangs Ferro-Paramagnet ist deshalb die *spontane Magnetisierung* $M_S = m_S/V$, also das auf das Volumen bezogene *spontane* magnetische Moment.

3. Mischkristall

Unterhalb der kritischen Temperatur T_C zerfällt der aus den beiden Komponenten A und B aufgebaute Mischkristall $A_{1-x}B_x$ in zwei verschiedene Mischkristalle α_1 und α_2 mit unterschiedlichen Konzentrationen x_1 und x_2 der Komponente B . Die Konzentrationsdifferenz

$$\Delta x = x_2 - x_1 \quad (4.6)$$

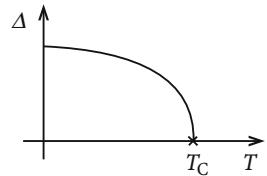
ist der *Ordnungsparameter* des Mischkristalls.

4. Supraleiter

Der *supraleitende* Zustand zeichnet sich durch eine Energilücke Δ im Ein-Elektronen-

4.1 Begriffe

Abb. 4.14 Temperaturabhängigkeit der Energielücke Δ im Anregungsspektrum eines Supraleiters



Anregungsspektrum aus (Aufgabe 3.3.2, Bd. 7):

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)^2 + \Delta^2}. \quad (4.7)$$

$\epsilon(\mathbf{k})$ sind die Ein-Teilchen-Energien des *normalleitenden* Zustands; μ ist das chemische Potential. Der *Lückenparameter* Δ erweist sich als temperaturabhängig. Die mikroskopische *BCS-Theorie* (Bardeen, Cooper, Schrieffer) liefert die implizite Bestimmungsgleichung

$$\Delta = \frac{1}{2} \Delta V \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh\left((1/2)\beta \sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)^2 + \Delta^2}\right)}{\sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)^2 + \Delta^2}}. \quad (4.8)$$

Oberhalb einer gewissen kritischen Temperatur T_C gibt es keine Lösung $\Delta \neq 0$; das System verhält sich *normalleitend*. Der Lückenparameter Δ ist also nur in der *supraleitenden* Tieftemperaturphase ($T < T_C$) von Null verschieden und damit ein geeigneter *Ordnungsparameter*.

4.1.5 Kritische Fluktuationen

Einen tiefen Einblick in das Verhalten thermodynamischer Systeme in ihren *kritischen Bereichen*, also in den Bereichen, in denen Phasenübergänge auftreten, liefert die

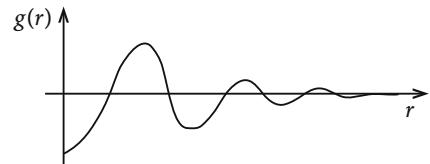
Korrelationsfunktion der physikalischen Größe X

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle x(\mathbf{r})x(\mathbf{r}') \rangle - \langle x(\mathbf{r}) \rangle \langle x(\mathbf{r}') \rangle. \quad (4.9)$$

Dabei ist $x(\mathbf{r})$ die *Dichte* der Größe X :

$$X = \int d^3 r x(\mathbf{r}).$$

Abb. 4.15 Typische Abstandsabhängigkeit der Paarkorrelationsfunktion



$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ stellt ein Maß für die *Korrelation* zwischen den Orten \mathbf{r} und \mathbf{r}' in Bezug auf die physikalische Eigenschaft X dar. Bei *räumlicher Homogenität* muss

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

gelten. Existieren *keine Korrelationen* zwischen den Orten \mathbf{r} und \mathbf{r}' , so faktorisiert der erste Term in (4.9), $\langle x(\mathbf{r})x(\mathbf{r}') \rangle \rightarrow \langle x(\mathbf{r}) \rangle \langle x(\mathbf{r}') \rangle$, und $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ wird Null. Wir nennen zwei Beispiele:

1. Dichtekorrelation, Paarkorrelation

$$\begin{aligned} x(\mathbf{r}) &= n(\mathbf{r}) && (\text{Teilchendichte}) \\ X &= N && (\text{Teilchenzahl}) \\ g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle - \langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{r}') \rangle . \end{aligned} \quad (4.10)$$

Bei räumlicher Homogenität weist g üblicherweise ein gedämpft oszillierendes Verhalten auf. Mit wachsendem Abstand $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ werden die Korrelationen immer schwächer:

$$\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle \xrightarrow[|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty]{} \left(\frac{N}{V} \right)^2 .$$

Sehr weit voneinander entfernte Teilchen „wissen nichts voneinander“.

2. Spinkorrelation

Bezugssystem sei das Ising-Modell (4.1):

$$\begin{aligned} X &= m = \mu \sum_i S_i; \text{ magnetisches Gesamtmoment ,} \\ x(\mathbf{r}) &\longleftrightarrow S_i; \text{ Ising-Spin .} \end{aligned}$$

In der Definition (4.9) ist $x(\mathbf{r})$ nun eine diskrete Funktion des Ortes:

$$g_{ij} = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle . \quad (4.11)$$

Wir werden uns später klar machen, dass in den *kritischen Bereichen* die Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ näherungsweise die Gestalt

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c_0 \frac{\exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/\xi(T))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.12)$$

annimmt (*Ornstein-Zernike-Verhalten*, s. Abschn. 4.3.9), wodurch eine weitere wichtige Größe, die

- ▶ Korrelationslänge $\xi(T)$,

eingeführt wird. Sie ist ein Maß für die *Reichweite* der Korrelation.

Wir wollen nun am Beispiel des Ising-Modells (4.1) einen Zusammenhang zwischen der Korrelationsfunktion (4.11) und der isothermen Suszeptibilität,

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial B_0} \right)_T , \quad (4.13)$$

herleiten. Mit der kanonischen Zustandssumme,

$$Z(T, B_0) = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[-\beta \left(-J \sum_{i,j} S_i S_j - \mu B_0 \sum_i S_i \right) \right] , \quad (4.14)$$

schreibt sich das mittlere magnetische Moment m des Ising-Spinsystems:

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} \left[\left(\mu \sum_i S_i \right) \exp \left(\beta J \sum_{i,j} S_i S_j + \beta \mu B_0 \sum_i S_i \right) \right] \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial B_0} \ln Z(T, B_0) \right)_T . \end{aligned} \quad (4.15)$$

Summiert wird in den Ausdrücken (4.14) und (4.15) über alle möglichen Spinkonfigurationen. Durch Einsetzen von (4.15) in (4.13) und Ausführen der Differentiationen nach dem Feld findet man leicht den erwähnten Zusammenhang zwischen Suszeptibilität χ_T und Spinkorrelation g_{ij} (4.11), der als **Fluktuations-Dissipations-Theorem** bezeichnet wird:

$$\chi_T = \beta \mu^2 \frac{\mu_0}{V} \sum_{i,j} g_{ij} . \quad (4.16)$$

Wegen

$$-1 \leq \langle S_i S_j \rangle \leq +1 \iff -2 \leq g_{ij} \leq +2$$

ist jeder Summand in (4.16) endlich. Andererseits wird in Experimenten an magnetischen Systemen beobachtet, dass bei Phasenübergängen zweiter Ordnung die Suszeptibilität χ_T bei Annäherung an den kritischen Punkt divergiert:

$$\chi_T \xrightarrow{T \rightarrow T_C} \infty .$$

Dieses Verhalten lässt sich aber mit (4.16) nur unter zwei Bedingungen nachvollziehen:

1. Die Zahl der Summanden in der Doppelsumme muss unendlich groß sein!

Das ist ein erneuter Hinweis darauf, dass die Statistische Physik nur für das *asymptotisch große* System korrekt sein kann. Wir finden damit ein weiteres Motiv, uns mit dem *thermodynamischen Limes* ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = n$ endlich) in Abschn. 4.5 etwas detaillierter zu beschäftigen.

2. Die *Reichweite* der Korrelation muss divergieren, damit unendlich viele Terme der Summe von Null verschieden sind.

Damit sind wir auf ein bedeutendes Charakteristikum der Phasenübergänge zweiter Ordnung gestoßen. Die über (4.12) eingeführte *Korrelationslänge* divergiert im kritischen Bereich:

$$\xi(T) \xrightarrow{T \rightarrow T_C} \infty . \quad (4.17)$$

Dies führt auf den Begriff der

- ▶ **kritischen Fluktuationen,**

von denen man spricht, wenn $\xi(T)$ von makroskopischer Größenordnung ist. Um einen gewissen Eindruck zu gewinnen, betrachte man die folgenden typischen Zahlenwerte:

$$\left| \frac{T - T_C}{T_C} \right| \approx 10^{-2} \ (10^{-3}, 10^{-4}) \iff \xi \approx 100 \ (500, 2000) \text{ Å} .$$

Im Bereich *kritischer Fluktuationen* ist die *Korrelationslänge* ξ wesentlich größer als die effektive Reichweite üblicher Teilchenwechselwirkungen, die in der Regel wenige Atomabstände beträgt. Dies hat die bemerkenswerte Konsequenz, dass physikalische Eigenschaften nicht so sehr durch die spezielle Form der Teilchenwechselwirkungen bestimmt werden als vielmehr durch die *Ausdehnung* ξ der kohärenten Schwankung dieser Eigenschaft um ihren Mittelwert. Das führt zu verblüffend *universellem* Verhalten physikalischer Größen in der Nähe des kritischen Punktes. Ganz verschiedene Eigenschaften ganz unterschiedlicher Systeme unterliegen in der Nähe der kritischen Temperatur T_C , die von System zu System auch noch um Größenordnungen variieren kann, völlig analogen Gesetzmäßigkeiten. Man spricht von **kritischen Phänomenen**. Ihre Universalität erklärt das heftige Interesse an diesen Phänomenen, obwohl sie sich nur im Bereich der *kritischen Fluktuationen*, also in einem sehr schmalen Temperaturbereich, abspielen.

Da die Korrelationslänge ξ bei Phasenübergängen erster Ordnung endlich bleibt, werden *kritische Phänomene* nur bei Phasenübergängen zweiter Ordnung beobachtet.

4.1.6 Aufgaben

Aufgabe 4.1.1

Zeigen Sie, dass für das Ising-Modell (4.1),

$$H = -J \sum_{i,j} S_i S_j - \mu B_0 \sum_i S_i , \quad S_i = \pm 1 ,$$

die freie Energie $F(T, m)$ eine gerade Funktion des magnetischen Moments $m = \mu \sum_i S_i$ ist.

Aufgabe 4.1.2

\hat{H} sei der Hamilton-Operator eines magnetischen Systems, das sich in einem homogenen Magnetfeld B_0 befinden möge. Der Operator des magnetischen Moments \hat{m} ist definiert durch

$$\hat{m} = -\frac{d}{dB_0} \hat{H}$$

(Gl. (5.125) in Band 5, 2). Bei \hat{m} soll es sich um ein permanentes Moment handeln, diamagnetische Komponenten werden vernachlässigt, d. h.

$$\frac{d}{dB_0} \hat{m} = 0$$

Magnetisierung M und Suszeptibilität χ_T sind im Wesentlichen durch den statistischen Mittelwert des magnetischen Moments bestimmt:

$$M = \frac{1}{V} \langle \hat{m} \rangle ; \quad \chi_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_0} \right)_T$$

μ_0 ist die Permeabilität des Vakuums. Verifizieren Sie den folgenden Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität und den Fluktuationen des magnetischen Moments (*Fluktuations-Dissipations-Theorem*):

$$\chi_T = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \left\langle (\hat{m} - \langle \hat{m} \rangle)^2 \right\rangle$$

Aufgabe 4.1.3

Leiten Sie für einen Phasenübergang erster Ordnung in einem fluiden System die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

ab. Die Indizes 1, 2 beziehen sich auf die beiden an der Phasengrenze im Gleichgewicht stehenden Phasen. S_i sind die Entropien und V_i die Volumina der beiden Phasen $i = 1, 2$.

Aufgabe 4.1.4

Beweisen Sie für einen Phasenübergang zweiter Ordnung in einem fluiden System die Ehrenfest-Gleichungen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{TV} \frac{C_p^{(1)} - C_p^{(2)}}{\beta^{(1)} - \beta^{(2)}} = \frac{\beta^{(1)} - \beta^{(2)}}{\kappa_T^{(1)} - \kappa_T^{(2)}}.$$

Die Indizes 1, 2 beziehen sich auf die beiden an der Phasengrenze im Gleichgewicht stehenden Phasen. β ist der isobare Ausdehnungskoeffizient,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

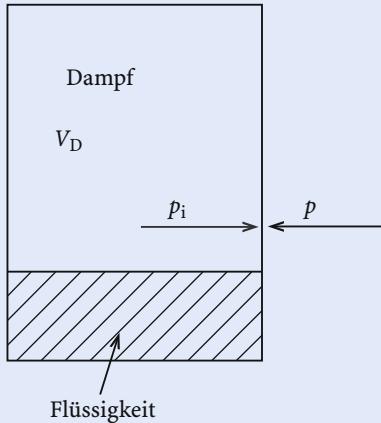
und κ_T die isotherme Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

4.1 Begriffe

Aufgabe 4.1.5

(Gorter-Modell)



Ein Gefäß mit dem Volumen V enthalte eine kleine Flüssigkeitsmenge (Volumen V_F). Das übrige Volumen ($V_D = V - V_F$) sei gefüllt mit dem gesättigten Dampfdruck p_i der Flüssigkeit. Der Dampf sei als ideales Gas zu behandeln. Die Wände des Behälters mögen eine vernachlässigbare Wärmekapazität besitzen, seien aber nicht starr, sondern sollen elastisch auf den Überschussdruck,

$$\pi = p - p_i ,$$

reagieren, wobei p den Aussendruck bedeutet und die Elastizität durch

$$\frac{dV}{d\pi} = -a \quad a > 0$$

gegeben ist. Wird das System bei $p = \text{const}$ aufgeheizt, so verdampft Flüssigkeit. $T = T_C$ sei die Temperatur, bei der der letzte Tropfen verdampft ist. Zeigen Sie, dass das System bei T_C einen Phasenübergang zweiter Ordnung „im strengen Ehrenfest'schen Sinn“ vollzieht. Bearbeiten Sie dazu die folgenden Teilschritte:

1. Berechnen Sie die Steigung dp/dT der Koexistenzkurve!
2. Zeigen Sie, dass der isobare Ausdehnungskoeffizient,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p , \quad (1)$$

bei T_C einen endlichen Sprung macht!

3. Wie verhält sich die isotherme Kompressibilität,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T ,$$

am Umwandlungspunkt?

4. Demonstrieren Sie die Gültigkeit der Ehrenfest'schen Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\kappa_T}.$$

Aufgabe 4.1.6

Zeigen Sie, dass das Gorter-Modell aus Aufgabe 4.1.5 auch die zweite Ehrenfest-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{TV} \frac{C_p^{(1)} - C_p^{(2)}}{\beta^{(1)} - \beta^{(2)}}$$

erfüllt. Die Indizes 1, 2 beziehen sich wieder auf die beiden an der Phasengrenze im Gleichgewicht stehenden Phasen. $\beta^{(i)}$ ist der isobare Ausdehnungskoeffizient und $C_p^{(i)}$ die Wärmekapazität.

Aufgabe 4.1.7

Zeigen Sie mit Hilfe des ersten Hauptsatzes für ein magnetisches System,

$$dU = \delta Q + B_0 dm \quad (B_0 = \mu_0 H),$$

dass für die Wärmekapazitäten,

$$C_m = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_m \quad C_{H(B_0)} = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{H(B_0)}$$

die folgenden, äquivalenten Zusammenhänge bestehen:

$$C_H - C_m = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_T - B_0 \right) \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \quad (1)$$

$$C_H - C_m = -T \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \quad (2)$$

$$C_H - C_m = \frac{\mu_0}{V} T \chi_T^{-1} \left[\left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \right]^2 \quad (3)$$

$$C_H - C_m = \frac{V}{\mu_0} T \chi_T \left[\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \right]^2 \quad (4)$$

χ_T ist die isotherme Suszeptibilität.

4.2 Kritische Phänomene

Aufgabe 4.1.8

Bringt man einen Supraleiter 1. Art in ein Magnetfeld H , so zeigt dieser den so genannten Meißner-Ochsenfeld-Effekt, d. h., abgesehen von einer zu vernachlässigenden Randschicht ist in seinem Innern

$$\mathbf{B}_0 = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0 .$$

Überschreitet H eine von der Temperatur abhängige kritische Feldstärke, dann findet ein Phasenübergang in den normalleitenden Zustand statt. In guter Näherung gilt:

$$H_C(T) = H_0 \left[1 - (1 - \alpha) \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - \alpha \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]$$

(T_c = Sprungtemperatur, α : Materialkonstante).

1. Berechnen Sie die Umwandlungswärme beim Phasenübergang mithilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung. Dabei kann die Magnetisierung der normalleitenden Phase (M_n) gegenüber der supraleitenden Phase (M_s) vernachlässigt werden.
2. Berechnen Sie die Stabilisierungsenergie ΔG des Supraleiters:

$$\Delta G = G_s(T, H = 0) - G_n(T, H = 0)$$

(n: normalleitend, s: supraleitend). Benutzen Sie erneut $M_n \ll M_s$.

3. Berechnen Sie die Entropiedifferenz

$$\Delta S = S_s(T) - S_n(T)$$

mithilfe von 2. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem aus Teil 1.

4. Was folgt aus dem Dritten Hauptsatz für

$$\left(\frac{dH_C}{dT} \right)_{T=0} ?$$

5. Berechnen Sie die Differenz $\Delta C = C_s - C_n$ der Wärmekapazitäten.
6. Klassifizieren Sie den Phasenübergang.

4.2 Kritische Phänomene

4.2.1 Kritische Exponenten

In den *kritischen Bereichen* der Phasenübergänge zweiter Ordnung lässt sich das Verhalten vieler physikalischer Größen jeweils durch eine ganz bestimmte Zahl, den *kritischen Ex-*

ponenten, charakterisieren. Man beobachtet zum Beispiel häufig, dass eine physikalische Eigenschaft F von der *reduzierten* Temperatur,

$$\epsilon = \frac{T - T_C}{T_C}, \quad (4.18)$$

in der folgenden Form abhängt:

$$F(\epsilon) = a\epsilon^\varphi (1 + b\epsilon^x + \dots); \quad x > 0.$$

Für $\epsilon \rightarrow 0$, d. h. $T \rightarrow T_C$, verschwinden alle Terme in der Klammer bis auf die 1, sodass $F(\epsilon)$ in der unmittelbaren Nähe von T_C einem **Potenzgesetz** genügt. Das drückt man durch die Kurzschreibweise

$$F(\epsilon) \sim \epsilon^\varphi \quad (4.19)$$

aus und liest: $F(\epsilon)$ verhält sich im kritischen Bereich wie ϵ^φ . Die Zahl φ ist damit letztlich für das Temperaturverhalten im kritischen Bereich bestimmend. Sie wird *kritischer Exponent* genannt.

Das Potenzgesetzverhalten ist typisch und, wie gesagt, recht häufig. Es gibt jedoch auch Abweichungen. So werden wir sehen, dass die Wärmekapazität des Ising-Modells logarithmisch divergiert. Die Annahme eines Potenzgesetzverhaltens ist also zu eng. Man verallgemeinert deshalb:

Kritischer Exponent:

$$\varphi = \lim_{\epsilon \xrightarrow{>} 0} \frac{\ln |F(\epsilon)|}{\ln \epsilon}, \quad (4.20)$$

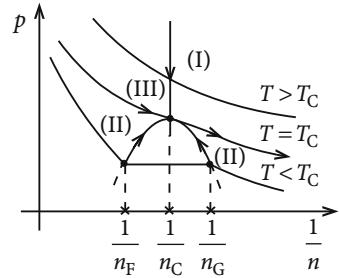
$$\varphi' = \lim_{\epsilon \xrightarrow{<} 0} \frac{\ln |F(\epsilon)|}{\ln(-\epsilon)}. \quad (4.21)$$

Durch φ und φ' wird zunächst noch unterschieden, von welcher Seite man sich dem kritischen Punkt nähert. Es muss nicht notwendig $\varphi = \varphi'$ sein. Das Potenzgesetzverhalten ist in den Definitionen (4.20) und (4.21) enthalten. Es sind allerdings auch andere Situationen zugelassen. Beispiele dazu werden wir noch kennen lernen. Die symbolische Kurzschrift (4.19) wird aber auch in den Fällen verwendet, die keinem wahren Potenzgesetz entsprechen.

Es gibt einen endlichen Satz von kritischen Exponenten, von dem wir einen Teil bereits in Abschn. 4.2.3 von Bd. 4 eingeführt haben. Wir werden diesen noch einmal kurz zusammenstellen und um ein paar wichtige Exponenten erweitern, die uns mit den Voraussetzungen von Bd. 4 noch nicht zugänglich waren.

4.2 Kritische Phänomene

Abb. 4.16 Festlegung der Wege im pV -Diagramm des realen Gases, auf denen die kritischen Exponenten definiert werden



Zur Definition eines kritischen Exponenten ist die genaue Angabe des Weges notwendig, auf dem die Zustandsänderung durchgeführt werden soll. Beim Gas-Flüssigkeits-System (*reales Gas*) kommen die drei skizzierten Wege I, II und III in Betracht. Beim Magneten wird die Zustandsänderung in der Regel im Nullfeld durchzuführen sein.

1. Wärmekapazitäten: α, α'

Beim realen Gas gilt:

$$C_V \sim \begin{cases} (-\epsilon)^{-\alpha'}: & \text{Weg II}, \quad T \xrightarrow{<} T_C, \quad n = n_{G,F}, \\ \epsilon^{-\alpha}: & \text{Weg I}, \quad T \xrightarrow{>} T_C, \quad n = n_C. \end{cases} \quad (4.22)$$

C_V muss also für $T < T_C$ bei sich ändernder, stetig auf n_C zustrebender Teilchendichte gemessen werden. Wegen $n = n_{G,F}(T)$ ist diese im Gleichgewicht auf dem Weg II eindeutig mit der Temperatur verknüpft.

Für den Magneten legt man fest:

$$C_H \sim \begin{cases} (-\epsilon)^{-\alpha'}: & T < T_C, \quad B_0 = \mu_0 H = 0, \\ \epsilon^{-\alpha}: & T > T_C, \quad B_0 = \mu_0 H = 0. \end{cases} \quad (4.23)$$

2. Ordnungsparameter: β

Reales Gas:

$$\Delta n \sim (-\epsilon)^\beta: \quad \text{Weg II}. \quad (4.24)$$

Magnet:

$$M_S \sim (-\epsilon)^\beta: \quad B_0 = \mu_0 H = 0 . \quad (4.25)$$

Der Strich am kritischen Exponenten β wird weggelassen, obwohl die Zustandsänderung mit $T \xrightarrow{<} T_C$ erfolgt. Die Unterscheidung von β und β' erübrigts sich beim Ordnungsparameter, da derselbe nur in der Tieftemperaturphase definiert ist.

3. Kompressibilitäten, Suszeptibilitäten: γ, γ'

Reales Gas:

$$\kappa_T \sim \begin{cases} (-\epsilon)^{-\gamma'}: & \text{Weg II ,} \\ \epsilon^{-\gamma}: & \text{Weg I .} \end{cases} \quad (4.26)$$

Magnet:

$$\chi_T \sim \begin{cases} (-\epsilon)^{-\gamma'}: & T \xrightarrow{<} T_C , \quad B_0 = \mu_0 H = 0 , \\ \epsilon^{-\gamma}: & T \xrightarrow{>} T_C , \quad B_0 = \mu_0 H = 0 . \end{cases} \quad (4.27)$$

4. Kritische Isotherme: δ

Reales Gas:

$$p - p_C \sim (\rho - \rho_C)^\delta: \quad \text{Weg III,} \quad T = T_C . \quad (4.28)$$

Magnet:

$$B_0 \sim M^\delta: \quad T = T_C . \quad (4.29)$$

4.2 Kritische Phänomene

5. Korrelationslänge: ν, ν', η

Die Korrelationslänge $\xi(T)$ ist durch (4.12) eingeführt. Sie divergiert bei Annäherung an den kritischen Punkt:

Reales Gas:

$$\xi \sim \begin{cases} (-\epsilon)^{-\nu'}: & \text{Weg II ,} \\ \epsilon^{-\nu}: & \text{Weg I .} \end{cases} \quad (4.30)$$

Magnet:

$$\xi \sim \begin{cases} (-\epsilon)^{-\nu'}: & T \xrightarrow{<} T_C, \quad B_0 = \mu_0 H = 0 , \\ \epsilon^{-\nu}: & T \xrightarrow{>} T_C, \quad B_0 = \mu_0 H = 0 . \end{cases} \quad (4.31)$$

Über den folgenden Ansatz für die Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ bei der kritischen Temperatur T_C führt man noch einen weiteren *kritischen Exponenten* ein:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{d-2+\eta}} \begin{cases} T = T_C, p = p_C: & \text{reales Gas ,} \\ T = T_C, B_0 = 0: & \text{Magnet .} \end{cases} \quad (4.32)$$

d ist die Gitterdimension. Da nach (4.31) $\xi = \infty$ für $T = T_C$, sollte nach (4.12) $\eta = 3 - d$ sein. Die Einführung von η wäre damit überflüssig. Der in der Tat *etwas unanschauliche* Exponent η drückt aus, wie die Korrelationsfunktion eines realen Systems bei $T = T_C$ von der einfachen Formel (4.12) (*Ornstein-Zernike-Verhalten*, Abschn. 4.3.9) abweicht.

Die in den obigen Beziehungen für die kritischen Exponenten gewählten griechischen Buchstaben sind Konvention. Sie sollten, zur Vermeidung von Missverständnissen, auch nicht durch andere ersetzt werden. Es handelt sich durchweg um nicht-negative Zahlen.

Warum beschäftigt man sich überhaupt mit *kritischen Exponenten*, wo diese doch nur in einem sehr engen Temperaturbereich relevant sind? Zunächst einmal sind sie messbar. Nach den Definitionen (4.20) und (4.21) sollte die Auftragung von $\ln |F(\epsilon)|$ gegen $\ln(\pm\epsilon)$ für hinreichend kleine ϵ eine Gerade mit der Steigung φ ergeben.

Von einem grundsätzlichen Standpunkt aus gesehen ist aber vor allem die **Universalität** physikalischer Eigenschaften beim Phasenübergang faszinierend, die sich in dem *Konzept der kritischen Exponenten* manifestiert:

► Universalitätshypothese

(R. B. Griffiths: Phys. Rev. Lett. **24**, 1479 (1970)). Die kritischen Exponenten sind *fast universell*, d. h. für praktisch alle thermodynamischen Systeme gleich. Sie hängen nur ab von:

1. der **Dimension** d des Systems,
2. der **Reichweite** der Teilchen-Wechselwirkung,
3. der **Spindimensionalität** n .

Die Punkte 2 und 3 sollten noch etwas erläutert werden. Zur Klassifikation der *Reichweite* einer Teilchen-Wechselwirkung nehmen wir an, dass diese mit dem Abstand r der Wechselwirkungspartner wie

$$r^{-(d+2+x)}$$

abfällt. Ist $x > 0$, so bezeichnet man die Wechselwirkung als **kurzreichweitig**. Wegen der divergierenden Korrelationslänge ξ spielen Details der Teilchenwechselwirkung dann keine Rolle. Es stellt sich wirklich universelles Verhalten ein. Muss dagegen $x < (d/2) - 2 < 0$ angenommen werden, so gilt die Wechselwirkung als **langreichweitig**. In diesem Fall werden die in Abschn. 4.3 zu besprechenden *Klassischen Theorien* korrekt, mit einem speziellen Satz von kritischen Exponenten. – Komplizierteres Verhalten liegt bei **mittelreichweitigen** Wechselwirkungen vor ($d/2 - 2 < x < 0$). Die Exponenten können dann auch von x abhängen.

Die *Spindimensionalität* n wird bei magnetischen Systemen wichtig, die man häufig als wechselwirkende Spinsysteme,

$$H = - \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j , \quad (4.33)$$

modellmäßig beschreibt. Unter n versteht man dann die Zahl der relevanten Komponenten der Spinvektoren \mathbf{S}_i :

- $n = 1$: Ising-Modell (4.1),
- $n = 2$: XY-Modell (zweidimensionale Spinvektoren),
- $n = 3$: Heisenberg-Modell (dreidimensionale Spinvektoren).

Wir geben in Tab. 4.1 ein paar typische Zahlenwerte für kritische Exponenten an.

Der kritische Exponent 0 ist nicht eindeutig. Er kann eine logarithmische Singularität oder auch eine endliche Diskontinuität in der betreffenden physikalischen Eigenschaft charakterisieren. Dies ist in der Tabelle entsprechend angedeutet.

Man beachte, dass es sich bei den aufgelisteten Zahlenwerten der experimentell bestimmten Exponenten um *typische Werte* handelt. Die publizierten Werte variieren auch heute noch etwas, je nachdem mit welcher Messmethode sie bestimmt wurden. So findet man in der Literatur für den Ordnungsparameter-Exponent β statt 0,34 auch 0,36 oder 0,37. Am unsichersten sind die Werte für α und η .

4.2 Kritische Phänomene

Tab. 4.1 Kritische Exponenten einiger thermodynamischer Systeme

	α	α'	β	γ	γ'	δ	ν	ν'	η	
Reales Gas	0	0	0,35	1,37	1,0	4,4	0,64	0,64	$\gtrsim 0$	Exp.
	(log)	(log)		$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$				
Magnet	0	0	0,34	1,33	1,33	$\geq 4,2$	0,65	0,65	$\gtrsim 0$	Exp.
	(log)	(log)		$\pm 0,03$	$\pm 0,03$		$\pm 0,03$	$\pm 0,03$		
Klass. Theorie	0	0	0,5	1	1	3	0,25	0,25	0	
	(dis)	(dis)								
$d = 2$ -Ising-Modell	0	0	0,125	1,75	1,75	15	1	1	0,25	Exakte Theorie
	(log)	(log)								
$d = 3$ -Ising-Modell	0,11	0,11	0,325	1,24	1,24	$\approx 4,82$	0,63	0,63	$\approx 0,03$	Approx.
Heisenberg-Modell	?	?	0,365	1,39	1,39	4,80	0,705	0,705	0,034	Approx.

Die theoretischen Resultate zum $d = 3$ -Ising- und $d = 3$ -Heisenberg-Modell entstammen unumgänglichen, inzwischen aber doch recht glaubwürdigen Approximationen. Die Angaben zu den *Klassischen Theorien* sind mathematisch streng ableitbar (Abschn. 4.3). Das gilt auch für α , α' und β des $d = 2$ -Ising-Modells.

Die gerechneten Exponenten zum $d = 2$ - und $d = 3$ -Ising-Modell ($n = 1$) sowie zum $d = 3$ -Heisenberg-Modell ($n = 3$) zeigen sehr deutlich die Abhängigkeit von der Gitterdimension d und der Spindimension n .

Die Universalitätshypothese hat sich bewährt und gilt nach der Entwicklung der *nobelpreis-gewürdigten* Renormierungstheorie von K. Wilson praktisch als bewiesen.

Interessanterweise sind die verschiedenen kritischen Exponenten nicht völlig unabhängig voneinander. Es gibt thermodynamisch exakte Beziehungen (*Ungleichungen*) zwischen ihnen, von denen wir die wichtigsten bereits in Abschn. 4.2.4 von Bd. 4 abgeleitet haben:

Rushbrooke-Ungleichung:

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2, \quad (4.34)$$

Griffiths-Ungleichung:

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2, \quad (4.35)$$

Widom-Ungleichung:

$$\gamma' \geq \beta(\delta - 1). \quad (4.36)$$

Es gibt deutliche Hinweise darauf, dass diese Exponenten-Ungleichungen sogar als Gleichungen zu lesen sind. Der obigen Tabelle entnimmt man, dass dies auf jeden Fall für die *Klassischen Theorien* und das $d = 2$ -Ising-Modell gilt. Weitere Bestätigung werden wir den im nächsten Abschnitt zu besprechenden Skalengesetzen entnehmen können.

4.2.2 Skalengesetze

Wir wollen in diesem Abschnitt mit einer Überlegung zum Ising-Modell (4.1) plausibel machen, warum die thermodynamisch exakten Exponenten-Ungleichungen (4.34) bis (4.36) vermutlich sogar als Gleichungen aufzufassen sind. Man nennt sie dann aus noch zu erläuternden Gründen **Skalengesetze**. Die erwähnte Überlegung geht auf ein heuristisches Argument von L. P. Kadanoff zurück (*Kadanoff-Konstruktion*), das zwar konkret am Ising-Modell erläutert wird, allerdings wesentlich allgemeiner gültig sein sollte. Der entscheidende Aspekt ist nämlich das Divergieren der Korrelationslänge $\xi(T)$ am kritischen Punkt T_C . Die räumliche Ausdehnung der *Fluktuationen*, d. h. der kohärenten Schwankungen physikalischer Größen um ihre Mittelwerte, wird dann beliebig groß, sodass spezielle Details der Teilchenwechselwirkungen keine Rolle spielen. Dass die Kadanoff'sche Idee in der Tat das Wesentliche trifft, wird quantitativ durch die *Renormierungstheorie* von Wilson begründet, auf die wir in diesem **Grundkurs: Theoretische Physik** allerdings nicht näher eingehen können.

Das Ergebnis der *Kadanoff-Konstruktion* besagt, dass der *kritische Anteil* der *freien Enthalpie* $G(T, B_0)$ eine *verallgemeinert homogene Funktion* darstellt. Dies bedeutet, dass es zwei feste Zahlen a_ϵ und a_B gibt, mit denen für alle $\lambda \in \mathbb{R}$ folgt:

$$G(\lambda^{a_\epsilon} \epsilon, \lambda^{a_B} B_0) = \lambda G(\epsilon, B_0). \quad (4.37)$$

Bevor wir aus dieser **Skalenhypothese**, auch **Homogenitätspostulat** genannt, Folgerungen ziehen, wollen wir sie am Beispiel des Ising-Modells plausibel machen. Die Zahlen a_ϵ und a_B werden dabei nicht genauer spezifiziert werden, sodass man aus (4.37) keine konkreten Zahlenwerte für kritische Exponenten ableiten kann. Man wird aber Verknüpfungen zwischen verschiedenen Exponenten (*Skalengesetze*) herstellen können.

Die Hamilton-Funktion H erscheint über die (groß)kanonische Zustandssumme in den thermodynamischen Potentialen ausschließlich in der Form βH . Wir untersuchen deshalb für das Ising-Spinsystem anstelle von (4.1) gleich die Kombination:

$$\beta H = -j \sum_{i,j} S_i S_j - b \sum_i S_i, \quad (4.38)$$

$$j = \frac{J}{k_B T}; \quad b = \frac{\mu B_0}{k_B T}. \quad (4.39)$$

x	x	o	x	o	x	o	x	x
o	x	x	x	o	o	x	o	x
x	o	o	x	x	o	o	x	o
x	x	o	o	x	o	x	o	o
o	o	x	x	o	o	x	o	x
x	o	x	o	x	o	x	x	o
x	x	o	o	x	o	x	o	o

$\uparrow \downarrow a$ $\uparrow \downarrow La$

$\times \leftrightarrow S = +1$
 $\circ \leftrightarrow S = -1$

Abb. 4.17 Zur Definition des Blockspins im Ising-Spin-Gitter mit der Gitterkonstanten a

Der erste Schritt besteht darin, das Spingitter in Elementarzellen (*Blöcke*) einzuteilen, in denen sich jeweils L^d Einzelspins befinden. Mit d ist wiederum die Gitterdimension gemeint. Den L^d Spins der Elementarzelle lässt sich nun ein gemeinsamer **Blockspin** zuordnen. Da im kritischen Bereich die Korrelationslänge ξ über alle Grenzen wächst, kann der **Skalentransformationsfaktor** L stets so gewählt werden, dass

$$a \ll La \ll \xi \quad (4.40)$$

gilt. In einem Cluster von korrelierten, d. h. vorwiegend parallelen Spins, befinden sich dann viele *Blöcke* der Kantenlänge La . Wir vereinbaren die Notation:

$$\begin{aligned} \text{Block } \alpha & \quad (\alpha = 1, 2, \dots, A), \\ \text{Blockspin } \widehat{S}_\alpha & = \sum_{i \in \alpha} S_i. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Für *normale* Ising-Spins ist nur $S_i = \pm 1$ möglich. Liegt ein Block vollständig im Innern eines Clusters korrelierter Spins, dann hat auch der Blockspin nur zwei Einstellmöglichkeiten:

$$\widehat{S} \approx \pm L^d. \quad (4.42)$$

Leichte Abweichungen wird es für die Blöcke am Clusterrand geben. Außerdem haben die korrelierten Spins im Cluster zwar eine Vorzugsrichtung, einzelne Spins können aber durchaus noch *aus der Reihe tanzen*. Deshalb haben wir in (4.42) das *Ungefährzeichen* gesetzt. Für $T \rightarrow T_C$ ($\epsilon \rightarrow 0$) kann man sich wegen $\xi \rightarrow \infty$ das Ising-System offenbar in gleicher Weise aus Clustern korrelierter Einzelspins zusammengesetzt denken wie aus Clustern korrelierter Blockspins. In Verbindung mit (4.42) muss das dann bedeuten, dass Blockspins untereinander und mit dem äußeren Magnetfeld in völlig analoger Weise wechselwirken wie die Einzelspins: **Blockspins verhalten sich im kritischen Bereich wie Ising-Spins!** Wir können deshalb auch erwarten, dass das nichtanalytische Verhalten thermodynamischer Potentiale am kritischen Punkt in beiden *Bildern* gleichermaßen korrekt beschrieben wird.

Die Zustandssummen sollten thermodynamisch völlig äquivalent sein. Der (4.38) entsprechende Ausdruck wird im *Blockspinsystem* eine ganz ähnliche Struktur besitzen, allerdings sicher mit veränderten Koppelkonstanten:

$$\widehat{\beta H} = -\hat{j} \sum_{\alpha, \beta} \widehat{S}_\alpha \widehat{S}_\beta - \hat{b} \sum_\alpha \widehat{S}_\alpha . \quad (4.43)$$

Eben wegen der veränderten Koppelkonstanten ($j \rightarrow \hat{j}$) wird der *kritische Bereich* im *Einzelspinbild* und im *Blockspinbild* verschieden sein. Das gilt natürlich auch für die *reduzierte Temperatur*:

$$\epsilon \rightarrow \hat{\epsilon} .$$

Die *thermodynamische Äquivalenz* der Block- und Einzelspin-Zustandssummen überträgt sich auf die thermodynamischen Potentiale. Im kritischen Bereich wird die freie Enthalpie pro Einzelspin in den Variablen ϵ und b dasselbe *kritische Verhalten* aufweisen wie die freie Enthalpie pro Blockspin in den Variablen $\hat{\epsilon}$ und \hat{b} :

$$g_{\text{Block}}(\hat{\epsilon}, \hat{b}) \iff g_{\text{Einzelspin}}(\epsilon, b) .$$

Wir können deshalb die Indizes *Block* und *Einzelspin* auch gleich wieder weglassen. Beide g 's haben dieselbe funktionale Gestalt. Wenn wir uns dann aber noch an die Extensivität des thermodynamischen Potentials erinnern, so können wir die freie Enthalpie pro Block auf zwei verschiedene Weisen darstellen, was zu der Gleichung

$$g(\hat{\epsilon}, \hat{b}) = L^d g(\epsilon, b) \quad (4.44)$$

führt. Diese Beziehung ist natürlich nur für den Teil des Potentials richtig, der das *kritische Verhalten* verursacht, nicht notwendig auch für den am kritischen Punkt regulären Anteil. Letzterer kann in den beiden Bildern durchaus verschieden sein, ist aber für die uns hier interessierenden *kritischen Phänomene* auch ohne jede Bedeutung.

Es bleibt nun noch der Zusammenhang zwischen (ϵ, b) und $(\hat{\epsilon}, \hat{b})$ aufzuspüren. Natürlich müssen die kritischen Punkte identisch sein:

$$(\epsilon = 0, b = 0) \iff (\hat{\epsilon} = 0, \hat{b} = 0) . \quad (4.45)$$

Für den *Feldterm* sollte im *kritischen Bereich*

$$-\hat{b} \sum_\alpha \widehat{S}_\alpha \stackrel{!}{=} -b \sum_i S_i = -b \sum_\alpha \sum_{j \in \alpha} S_j$$

gelten und damit $\hat{b} \sim b$ sein. Da die Transformation durch L bestimmt ist, machen wir den Ansatz

$$\hat{b} = f(L)b \quad (4.46)$$

4.2 Kritische Phänomene

mit einer zunächst noch unbekannten Funktion f . Da in beiden Systemen dasselbe *kritische Verhalten*, mit insbesondere denselben kritischen Exponenten, erwartet wird, muss analog

$$\hat{\epsilon} = p(L)\epsilon \quad (4.47)$$

angenommen werden. Damit ist auch (4.45) erfüllt. Die Äquivalenzbeziehung (4.44) lautet nun:

$$g(p(L)\epsilon, f(L)b) = L^d g(\epsilon, b). \quad (4.48)$$

Obwohl dies zur Bestätigung des Homogenitätspostulats (4.37) bereits völlig ausreicht, wollen wir p und f noch etwas genauer festlegen. Dazu schalten wir zwei Skalentransformationen hintereinander:

$$(LM)^d g(\epsilon, b) = g(p(L)p(M)\epsilon, f(L)f(M)b)$$

$$\stackrel{!}{=} g(p(LM)\epsilon, f(LM)b).$$

Aus dieser Beziehung folgt:

$$p(LM) = p(L)p(M); \quad f(LM) = f(L)f(M).$$

Wir setzen f und p als differenzierbar voraus:

$$\frac{\partial}{\partial L} p(LM) = Mp'(LM) = \frac{\partial}{\partial L} (p(L)p(M)) = p(M)p'(L).$$

Mit

$$p'(L=1) = y$$

ergibt sich dann:

$$p(M) = M^y.$$

Die völlig analoge Überlegung für $f(L)$ liefert:

$$f(L) = L^x.$$

Wir können also anstelle von (4.48) schreiben:

$$g(L^y\epsilon, L^x b) = L^d g(\epsilon, b).$$

Dabei sind x und y noch unbestimmte Zahlen. Mit $\lambda = L^d$ folgt schließlich:

$$g(\lambda^{y/d}\epsilon, \lambda^{x/d}b) = \lambda g(\epsilon, b). \quad (4.49)$$

Bis auf die Einschränkung

$$1 \ll L \ll \frac{\xi}{a} \xrightarrow{T \rightarrow T_C} \infty$$

ist L und damit auch λ beliebig wählbar. Wenn man von dieser Einschränkung absieht, stellt $g(\epsilon, b)$ demnach in der Tat eine *verallgemeinert homogene Funktion* vom Typ (4.37) dar:

$$a_\epsilon = \frac{y}{d}; \quad a_B = \frac{x}{d}. \quad (4.50)$$

Dass hier mit $b = \beta\mu B_0$ anstelle von B_0 argumentiert wurde, verfälscht die Aussagen bezüglich der kritischen Exponenten nicht. Diese sind für Zustandsänderungen erklärt, die sämtlich im Nullfeld oder aber längs der kritischen Isothermen (Exponent $\delta!$) durchgeführt werden (s. (4.22) bis (4.32)). $B_0 = 0$ zieht $b = 0$ nach sich, während auf der kritischen Isothermen der Vorfaktor $\beta_c \mu = \mu/k_B T_C$ trivial wird.

Wir wollen nun im nächsten Schritt zeigen, wie sich die Zahlen x und y in (4.49) durch kritische Exponenten ausdrücken lassen. Dazu differenzieren wir (4.49) nach dem Feld b ,

$$\lambda^{x/d} \left[\frac{\partial}{\partial (\lambda^{x/d} b)} g(\lambda^{y/d} \epsilon, \lambda^{x/d} b) \right]_\epsilon = \lambda \left[\frac{\partial}{\partial b} (g(\epsilon, b)) \right]_\epsilon,$$

und erhalten dann über die thermodynamische Relation,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial B_0} \right)_T = -m(T, B_0) = -VM(T, B_0),$$

eine hilfreiche Beziehung für die Magnetisierung M in den Variablen ϵ und b :

$$\lambda^{x/d} M(\lambda^{y/d} \epsilon, \lambda^{x/d} b) = \lambda M(\epsilon, b). \quad (4.51)$$

Die für die kritischen Exponenten relevanten Zustandsänderungen erfolgen im Nullfeld ($b = 0$), sodass M zur *spontanen* Magnetisierung M_S wird,

$$\lambda^{x/d} M_S(\lambda^{y/d} \epsilon, 0) = \lambda M_S(\epsilon, 0), \quad (4.52)$$

oder werden auf der kritischen Isothermen ($\epsilon = 0$) durchgeführt:

$$\lambda^{x/d} M(0, \lambda^{x/d} b) = \lambda M(0, b). \quad (4.53)$$

Diese Beziehungen gelten für beliebige λ . Wählt man speziell in (4.53)

$$\lambda = b^{-d/x},$$

so bleibt:

$$b^{-1} M(0, 1) = b^{-d/x} M(0, b).$$

4.2 Kritische Phänomene

$M(0, 1)$ ist eine konstante Zahl, sodass man auch schreiben kann:

$$b \sim [M(0, b)]^{x/(d-x)}. \quad (4.54)$$

Das Zeichen \sim ist hier, wie in (4.19) erläutert, als „verhält sich im kritischen Bereich wie“ zu verstehen. Deswegen ergibt der Vergleich von (4.54) mit (4.29) einen Zusammenhang zwischen dem kritischen Exponenten δ und der Zahl x :

$$\delta = \frac{x}{d-x}. \quad (4.55)$$

Wählt man in (4.52)

$$\lambda = (-\epsilon)^{-d/y},$$

so führt eine ganz analoge Überlegung auf

$$M_S(\epsilon, 0) \sim (-\epsilon)^{(d-x)/y}. \quad (4.56)$$

Der Vergleich mit (4.25) ergibt dann für den kritischen Exponenten des Ordnungsparameters:

$$\beta = \frac{d-x}{y}. \quad (4.57)$$

Durch (4.55) und (4.57) sind x und y bereits festgelegt:

$$x = d \frac{\delta}{1+\delta}; \quad y = \frac{d}{\beta} \frac{1}{1+\delta}. \quad (4.58)$$

Wenn wir nun noch weitere kritische Exponenten durch x und y ausdrücken können, so wird das letztlich zu Relationen zwischen den Exponenten führen.

Für die isotherme Suszeptibilität

$$\chi_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_0} \right)_T$$

haben wir (4.51) noch einmal nach dem Feld abzuleiten:

$$\lambda^{2x/d} \left[\frac{\partial}{\partial(\lambda^{x/d} b)} M(\lambda^{y/d} \epsilon, \lambda^{x/d} b) \right]_\epsilon = \lambda \left(\frac{\partial}{\partial b} M(\epsilon, b) \right)_\epsilon.$$

Daraus ergibt sich für die Suszeptibilität im Nullfeld:

$$\lambda^{2x/d} \chi_T(\lambda^{y/d} \epsilon, 0) = \lambda \chi_T(\epsilon, 0). \quad (4.59)$$

Setzen wir hier nun

$$\lambda = (\pm \epsilon)^{-d/y},$$

so folgt:

$$\chi_T(\epsilon, 0) \sim (\pm \epsilon)^{-(2x-d)/y}. \quad (4.60)$$

Dies bedeutet nach (4.27) ein Zusammenhang von x und y mit dem kritischen Exponenten γ bzw. γ' :

$$\gamma = \gamma' = \frac{2x - d}{y}. \quad (4.61)$$

Um schließlich noch die kritischen Exponenten der Wärmekapazität,

$$C_H = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{B_0},$$

festzulegen, müssen wir die *Homogenitätsrelation* (4.49) zweimal nach ϵ ableiten:

$$\lambda^{2y/d} \left[\frac{\partial^2}{\partial(\lambda^{y/d}\epsilon)^2} g(\lambda^{y/d}\epsilon, \lambda^{x/d}b) \right]_b = \lambda \left(\frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} g(\epsilon, b) \right)_b.$$

Das kritische Verhalten der Nullfeld-Wärmekapazität ergibt sich dann aus der Beziehung:

$$\lambda^{2y/d} C_H(\lambda^{y/d}\epsilon, 0) = \lambda C_H(\epsilon, 0). \quad (4.62)$$

Setzen wir

$$\lambda = (\pm \epsilon)^{-d/y},$$

so folgt:

$$C_H(\epsilon, 0) \sim (\pm \epsilon)^{-(2-d/y)}. \quad (4.63)$$

Der Vergleich mit (4.23) führt auf

$$\alpha = \alpha' = \frac{2y - d}{y}. \quad (4.64)$$

Wir haben damit alle kritischen Exponenten durch x und y ausdrücken können. Dies bedeutet andererseits, dass die Messung von zwei Exponenten alle anderen bereits eindeutig festlegt; vorausgesetzt, die durch die *Kadanoff-Konstruktion* plausibel gemachte *Skalenhypothese* (*Homogenitätspostulat*; (4.49)) ist tatsächlich exakt. Eine wichtige Konsequenz besteht in der Aussage, dass die kritischen Exponenten unabhängig davon sind, ob man sich *von unten* ($T < T_C$) oder *von oben* ($T > T_C$) dem kritischen Punkt nähert. ($\alpha = \alpha'$, $\gamma = \gamma'$). Eine weitere wichtige Konsequenz betrifft die thermodynamisch exakten Exponenten-Ungleichungen (4.34) bis (4.36). Man verifiziert leicht mit (4.55), (4.57), (4.61) und (4.64), dass sie als **Gleichungen** zu lesen sind:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (4.65)$$

$$\alpha + \beta(1 + \delta) = 2, \quad (4.66)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (4.67)$$

Zusammen mit $\alpha = \alpha'$ und $\gamma = \gamma'$ werden diese Gleichungen als **Skalengesetze** bezeichnet. Weitere Skalengesetze, die mit den kritischen Exponenten ν , ν' und η verknüpft sind, werden wir im nächsten Abschnitt kennen lernen.

4.2.3 Korrelationsfunktion

Wir wollen nun zeigen, dass die in Gleichung (4.9) definierte *Korrelationsfunktion* ebenfalls eine *verallgemeinert homogene Funktion* ist. Das wird zu Aussagen über die kritischen Exponenten ν , ν' und η führen, wobei es sogar gelingen wird, diese mit den Exponenten α , β , γ und δ zu verknüpfen, also den Größen, die das kritische Verhalten gewisser Ableitungen der thermodynamischen Potentiale regulieren. Die Plausibilitätsüberlegung bezieht sich wie im letzten Abschnitt auf das Ising-Modell:

$$g(r, \epsilon) = \langle S_i S_j \rangle - \langle S \rangle^2. \quad (4.68)$$

Wir setzen ein räumlich homogenes System voraus, sodass die Korrelation g (nicht mit der freien Enthalpie verwechseln!) nur vom Abstand

$$r = \frac{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}{a}$$

abhängen wird. Wir wählen diesen dimensionslos, da es selbstverständlich nicht auf den absoluten Abstand ankommt, sondern nur auf die Zahl der wechselwirkenden Spins zwischen den beiden Aufpunkten. Die räumliche Homogenität manifestiert sich auch darin, dass der Mittelwert, $\langle S_i \rangle = \langle S \rangle \quad \forall i$, nicht von dem speziellen Gitterplatz abhängt.

Mit derselben Begründung wie vor (4.44) nutzen wir auch hier die *plausible* Annahme aus, dass die Korrelationsfunktion im *Blockspinbild*,

$$g(\hat{r}, \hat{\epsilon}) = \langle \hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta \rangle - \langle \hat{S} \rangle^2, \quad (4.69)$$

in den *skalierten* Variablen \hat{r} und $\hat{\epsilon}$ dieselbe funktionale Gestalt haben sollte wie die im *Einzelspinbild* (4.68) in den Variablen r und ϵ . Den Zusammenhang zwischen den reduzierten Temperaturen ϵ und $\hat{\epsilon}$ kennen wir bereits aus dem letzten Abschnitt:

$$\hat{\epsilon} = L^\gamma \epsilon; \quad y = \frac{d}{\beta} \frac{1}{1 + \delta}. \quad (4.70)$$

Für \hat{r} gilt einfach:

$$\hat{r} = \frac{|\widehat{\mathbf{R}}_\alpha - \widehat{\mathbf{R}}_\beta|}{La} = \frac{r}{L} . \quad (4.71)$$

Dabei ist für die rechte Seite der Gleichung vorausgesetzt, dass i und j äquivalente Positionen in den Blocks α und β kennzeichnen.

Etwas anders als im letzten Abschnitt normieren wir durch

$$L^{-d} \sum_{i \in \alpha} S_i \equiv p \widehat{S}_\alpha \quad (\widehat{S}_\alpha = \pm 1) \quad (4.72)$$

den **Blockspin** \widehat{S}_α exakt auf 1, was durch den Faktor p geregelt wird. p selbst sollte von der Größenordnung 1 sein.

Im kritischen Bereich ($\xi \rightarrow \infty$) wird in guter Näherung der Mittelwert $\langle S_i S_j \rangle$ für alle $i \in \alpha$ und alle $j \in \beta$ gleich sein. Dies bedeutet:

$$\langle S_i S_j \rangle = L^{-2d} \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} \langle S_i S_j \rangle = p^2 \langle \widehat{S}_\alpha \widehat{S}_\beta \rangle .$$

Aus demselben Grund gilt:

$$\langle S_i \rangle = L^{-d} \sum_{i \in \alpha} \langle S_i \rangle = p \langle \widehat{S}_\alpha \rangle .$$

Dies ergibt den folgenden Zusammenhang zwischen den Korrelationsfunktionen in den beiden Bildern:

$$g(r, \epsilon) = p^2 g(\hat{r}, \hat{\epsilon}) . \quad (4.73)$$

Über die Zahl p können wir etwas mithilfe des Feldterms in der Ising-Hamilton-Funktion,

$$\hat{b} \sum_\alpha \widehat{S}_\alpha \stackrel{!}{=} b \sum_\alpha \sum_{i \in \alpha} S_i = b L^d \sum_\alpha (p \widehat{S}_\alpha) ,$$

in Erfahrung bringen:

$$\hat{b} = (p L^d) b .$$

Kombinieren wir dies mit dem früheren Ergebnis $\hat{b} = L^x b$ (4.46), so ergibt sich:

$$p = L^{x-d} . \quad (4.74)$$

Damit nimmt (4.73) die folgende Gestalt an:

$$g(r, \epsilon) = L^{2(x-d)} g\left(\frac{r}{L}, L^y \epsilon\right) . \quad (4.75)$$

4.2 Kritische Phänomene

Ersetzen wir noch

$$L \rightarrow \lambda^{-1/(2(x-d))},$$

so erkennen wir, dass in der Tat der *kritische Anteil* der Korrelationsfunktion eine *verallgemeinerte homogene Funktion* darstellt:

$$\begin{aligned} g(\lambda^{\alpha_r} r, \lambda^{\alpha_\epsilon} \epsilon) &= \lambda g(r, \epsilon), \\ \alpha_r = \frac{1}{2(x-d)}; \quad \alpha_\epsilon = -\frac{y}{2(x-d)}. \end{aligned} \tag{4.76}$$

Nach (4.12), (4.31) und (4.32) gilt im kritischen Bereich:

$$g(r, \epsilon) \sim \frac{\exp(-r/\xi(\epsilon))}{r^{d-2+\eta}}; \quad \xi(\epsilon) \sim (\pm\epsilon)^{-v(\iota)}. \tag{4.77}$$

Das wollen wir ausnutzen, um mithilfe von (4.76) *Skalengesetze* für die kritischen Exponenten v , v' und η aufzuspüren.

Wir setzen zunächst für $\epsilon = 0$ ($\iff T = T_C$) in (4.76):

$$\lambda = r^{-2(x-d)}.$$

Das führt zu:

$$g(r, 0) = r^{2(x-d)} g(1, 0).$$

$g(1, 0)$ ist eine hier unbedeutende Zahl, sodass der Vergleich mit (4.77)

$$d - 2 + \eta = -2(x - d) \tag{4.78}$$

ergibt. Wählen wir stattdessen

$$\lambda = (\pm\epsilon)^{2(x-d)/y},$$

so folgt aus (4.76):

$$g(r, \epsilon) = (\pm\epsilon)^{-2(x-d)/y} g(r(\pm\epsilon)^{1/y}, \pm 1).$$

Das setzen wir in (4.77) ein:

$$\frac{\exp\left(-\frac{r}{\xi(\epsilon)}\right)}{r^{d-2+\eta}} \sim (\pm\epsilon)^{-2(x-d)/y} \frac{\exp\left(-\frac{r(\pm\epsilon)^{1/y}}{\xi(\pm 1)}\right)}{r^{d-2+\eta} (\pm\epsilon)^{(d-2+\eta)/y}}.$$

Mit (4.78) folgt hieraus:

$$\xi(\epsilon) \sim \xi(\pm 1) (\pm\epsilon)^{-1/y}. \tag{4.79}$$

Nach (4.31) bedeutet dies:

$$\nu = \nu' = \frac{1}{\gamma} . \quad (4.80)$$

Die aus der Eigenschaft (4.76) der Korrelationsfunktion abgeleiteten Ergebnisse (4.78) und (4.80) führen mit unseren früheren Ergebnissen (4.58) für x und y zu einer Reihe neuer **Skalengesetze**. So erhält man unmittelbar aus (4.64) mit (4.80):

$$\alpha = \alpha' = 2 - d\nu = 2 - d\nu' . \quad (4.81)$$

Kombiniert man (4.58), (4.66), (4.78) und (4.81), so findet man leicht:

$$d - 2 + \eta = \frac{2d\beta}{2 - \alpha} = \frac{2d}{1 + \delta} = \frac{2\beta}{\nu} . \quad (4.82)$$

Aus (4.65) folgt mit (4.81) und (4.82):

$$\gamma = (2 - \eta)\nu , \quad (4.83)$$

$$d \frac{\delta - 1}{\delta + 1} = \frac{d\gamma}{2\beta + \gamma} = 2 - \eta . \quad (4.84)$$

Zu dem letzten Skalengesetz existieren die thermodynamisch exakten **Buckingham-Gunton-Ungleichungen**:

$$\frac{d\gamma'}{2\beta + \gamma'} \geq 2 - \eta ; \quad d \frac{\delta - 1}{\delta + 1} \geq 2 - \eta . \quad (4.85)$$

Von besonderer Bedeutung sind die Skalengesetze, die die Gitterdimension d enthalten (*Hyperscaling*). Es ist ein Manko der im nächsten Abschnitt zu besprechenden *Klassischen Theorien*, dass ihre kritischen Exponenten unabhängig von d sind. Nur für $d = 4$ erfüllen die *Klassischen Theorien* auch das *Hyperscaling*. Die Vielzahl der Skalengesetze bietet eine Reihe von Testmöglichkeiten für die *Skalenhypothese*. So findet man, zum Beispiel, für das Produkt dv mehrere äquivalente, durch Modellrechnungen oder durch das Experiment

4.2 Kritische Phänomene

überprüfbare Relationen:

$d\nu = 2 - \alpha$	2	2
$= 2 - \alpha'$	2	2
$= \gamma + 2\beta$	2	2
$= \gamma' + 2\beta$	2	2
$= \beta(\delta + 1)$	2	2
$= d\nu'$	2	1,5
$= \frac{d\gamma}{2 - \eta}$	2	1,5
$= \frac{d\gamma'}{2 - \eta}$	2	1,5
$= d\nu$	2	1,5
↑	↑	↑
Skalengesetze	$d = 2$ -Ising-Modell	$d = 3$ -Klassische Theorien

Vom exakt rechenbaren $d = 2$ -Ising-Modell werden die Skalengesetze voll bestätigt. Sie wurden hier mithilfe der *Kadanoff-Konstruktion* abgeleitet, die allerdings aufgrund der diversen Annahmen lediglich *plausibel* und keineswegs exakt genannt werden kann. Gesichert sind die Skalengesetze eigentlich nur dann, wenn die freie Enthalpie und die Korrelationsfunktion in der Tat verallgemeinert homogene Funktionen sind.

4.2.4 Aufgaben

Aufgabe 4.2.1

Eine physikalische Größe f verhalte sich im kritischen Bereich wie

$$f(T) = a T \ln |T - T_c| + b T^2 .$$

Wie lautet der zugehörige kritische Exponent?

Aufgabe 4.2.2

Zeigen Sie, dass für Phasenübergänge zweiter Ordnung *im Ehrenfest'schen Sinn* nur kritische Exponenten $\varphi = 0$ möglich sind.

Aufgabe 4.2.3

Bestimmen Sie den kritischen Exponenten von

1. $f(T) = a T^{5/2} - b$,
2. $f(T) = a T^2 + c (T - T_c)^{-1}$,
3. $f(T) = a \sqrt{|T - T_c|} + d$,

a, b, c, d : Konstanten, ungleich null.

Aufgabe 4.2.4

Das Verhältnis der Wärmekapazitäten

$$R = \frac{C_m}{C_H}$$

sei temperaturunabhängig. Zeigen Sie, dass das Gleichheitszeichen in der Rushbrooke-Beziehung

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2$$

genau dann gilt, wenn $R \neq 1$ ist.

Aufgabe 4.2.5

Leiten Sie für ein magnetisches System aus der Skalenhypothese die folgende Beziehung für die Magnetisierung M ab:

$$\frac{M(\epsilon, H)}{(\pm\epsilon)^\beta} = M(\pm 1, (\pm\epsilon)^{-\beta\delta} H).$$

Sehen Sie eine Möglichkeit, über diese Gleichung die Skalenhypothese experimentell zu überprüfen?

Aufgabe 4.2.6

Beweisen Sie mithilfe der Skalenhypothese die folgenden Exponenten-Gleichungen:

1. $\gamma(\delta + 1) = (2 - \alpha)(\delta - 1)$,
2. $\delta = \frac{2 - \alpha + \gamma}{2 - \alpha - \gamma}$.

4.3 Klassische Theorien

4.3.1 Landau-Theorie

Probleme der Statistischen Physik können als *gelöst* angesehen werden, sobald ein relevantes thermodynamisches Potential, wie zum Beispiel die freie Enthalpie $G(T, p)$, vollständig bestimmt werden konnte. Mathematisch streng gelingt das allerdings in den seltensten Fällen. Das verblüffend universelle Verhalten physikalischer Größen in der Nähe von Phasenübergangspunkten lässt jedoch hoffen, dass das *Problem: Phasenübergang* möglicherweise, zumindest im *kritischen Bereich*, ganz allgemein behandelbar ist. Der erste Versuch einer solchen allgemeinen Beschreibung stammt von L. D. Landau (1937). Die Idee besteht darin, das Verhalten der freien Enthalpie G im *kritischen Bereich* als Funktional des in Abschn. 4.1.4 eingeführten **Ordnungsparameters** φ oder seiner **Dichte** $\psi(\mathbf{r})$ darzustellen:

$$\varphi = \int d^3r \psi(\mathbf{r}) \begin{cases} = 0 & \text{für } T > T_C, \\ \neq 0 & \text{für } T < T_C. \end{cases} \quad (4.86)$$

Man denke zum Beispiel an den Ferromagneten, bei dem φ das magnetische Moment \mathbf{m} und $\psi(\mathbf{r})$ die lokale Magnetisierung $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ bedeuten. Die Beobachtung, dass ψ für $T \xrightarrow{\leftarrow} T_C$ stetig gegen Null strebt, legt für den *kritischen Bereich* so etwas wie eine Potenzreihenentwicklung nahe:

$$G(T; \varphi) = \int d^3r g(T; \psi(\mathbf{r})) = \int d^3r [g_0(\mathbf{r}) - \pi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) + a(T)\psi^2(\mathbf{r}) + b(T)\psi^4(\mathbf{r}) + c(T)(\nabla\psi(\mathbf{r}))^2]. \quad (4.87)$$

φ (bzw. ψ) ist natürlich nicht so wie die Temperatur T als thermodynamische Variable aufzufassen, sondern muss letztlich über thermische Gleichgewichtsbedingungen festgelegt werden. Bei vorgegebener Temperatur wird der Gleichgewichtswert von φ der sein, bei

dem $G(T; \varphi)$ minimal wird. – Die zweite thermodynamische Variable neben T , zum Beispiel der Druck p , interessiert für das Folgende nicht, kann deshalb in (4.87) unterdrückt werden.

Die Entwicklung (4.87) ist natürlich nicht *a priori* klar, sondern stellt zunächst eine mehr oder minder willkürliche Annahme der Theorie dar. Sie erscheint auch durchaus nicht unproblematisch. Schließlich bewirkt der Phasenübergang im thermodynamischen Potential einen singulären Punkt. Das kann sich auf die Entwicklungskoeffizienten übertragen. Die Größe der einzelnen Terme in (4.87) muss deshalb nicht ausschließlich durch die Potenz von ψ bestimmt sein. Bei der Benutzung von (4.87) wird implizit angenommen, dass sich die Koeffizienten a, b, c am Phasenübergangspunkt *harmlos* verhalten.

In (4.87) bezeichnet $\pi(\mathbf{r})$ die zur Ordnungsparameterdichte $\psi(\mathbf{r})$ *konjugierte Kraft*, wie zum Beispiel die magnetische Induktion $\mathbf{B}_0(\mathbf{r})$ zur Magnetisierung $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ beim Ferromagneten. $g_0(\mathbf{r})$ ist die Enthalpedichte bei verschwindendem Ordnungsparameter ($T > T_C$). Die Entwicklung (4.87) enthält aus Symmetriegründen nur gerade Potenzen von $\psi(\mathbf{r})$, da sich $G(T; \varphi)$ bei einem gleichzeitigen Vorzeichenwechsel von ψ und π nicht ändern sollte (s. Ferromagnet). Aus demselben Grund kommen auch nur rotationsinvariante Kombinationen des Gradienten von ψ in Frage.

Alle Aussagen der *Landau-Theorie* sind Konsequenzen der Entwicklung (4.87), die universell, also unabhängig vom Material ist. Wir wollen zunächst mit dem wichtigen Spezialfall beginnen, dass die Ordnungsparameterdichte ψ und die konjugierte Kraft π ortsunabhängig sind. Dann vereinfacht sich (4.87) zu:

$$G(T; \varphi) = G(T; \varphi = 0) - \pi\varphi + \frac{1}{V}a(T)\varphi^2 + \frac{1}{V^3}b(T)\varphi^4. \quad (4.88)$$

Bei verschwindender Kraft ($\pi = 0$) muss der Gleichgewichtswert von φ für $T > T_C$ gleich Null und für $T < T_C$ ungleich Null sein. In der Tat ist für $T > T_C$ die Extremwertbedingung der freien Enthalpie,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varphi} \right)_T \stackrel{!}{=} 0 = \frac{2}{V}a(T)\varphi + \frac{4}{V^3}b(T)\varphi^3,$$

durch $\varphi = 0$ erfüllt, wohingegen die Minimumforderung,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2} \right)_T (\varphi = 0) = \frac{2}{V}a(T) \stackrel{!}{>} 0,$$

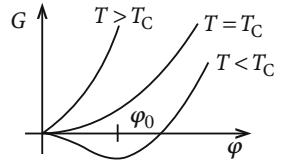
nur mit

$$a(T) > 0 \quad \text{für} \quad T > T_C$$

realisiert werden kann. Über $b(T)$ ist für $T > T_C$ zunächst keine Aussage möglich.

4.3 Klassische Theorien

Abb. 4.18 Schematisches Verhalten der freien Enthalpie als Funktion des Ordnungsparameters φ bei konstanter Temperatur



In der Tieftemperaturphase ($T < T_C$) lautet wegen $\varphi_0 \neq 0$ die Extremwertbedingung

$$a(T) + \frac{2}{V^2} b(T) \varphi_0^2 = 0 , \quad (4.89)$$

die durch

$$\varphi_0 = \pm \sqrt{-V^2 \frac{a(T)}{2b(T)}} \quad (4.90)$$

befriedigt wird. Das Extremum ist ein Minimum, wenn zusätzlich

$$a(T) + \frac{6}{V^2} b(T) \varphi_0^2 > 0 \quad (4.91)$$

erfüllt ist. Zieht man (4.89) von (4.91) ab, so bleibt zu fordern:

$$b(T) > 0 \quad \text{für} \quad T < T_C . \quad (4.92)$$

Wegen (4.89) hat das aber auch

$$a(T) < 0 \quad \text{für} \quad T < T_C$$

zur Folge. Der Koeffizient $a(T)$ wechselt also bei $T = T_C$ das Vorzeichen, was den Ansatz

$$a(T) = a_0 (T - T_C) , \quad a_0 > 0 \quad (4.93)$$

nahelegt. Hierin steckt natürlich erneut eine gewisse Willkür, da zum Beispiel auch jede andere ungerade Potenz von $(T - T_C)$ den Vorzeichenwechsel garantieren würde. Wir werden jedoch später demonstrieren können, dass höhere Potenzen von $(T - T_C)$ anderweitig zu Widersprüchen führen.

Bei der kritischen Temperatur T_C wird der Ordnungsparameter $\varphi_0 = 0$, sodass für $T = T_C$ die ersten drei Ableitungen von G nach φ verschwinden. Die Minimumsbedingung muss sich somit auf die vierte Ableitung beziehen:

$$\left(\frac{\partial^4 G}{\partial \varphi^4} \right)_{T=T_C} (\varphi = \varphi_0 = 0) \stackrel{!}{>} 0 .$$

An ihr lesen wir

$$b(T_C) > 0 \quad (4.94)$$

ab. Wegen (4.92) und aus Stetigkeitsgründen wird man deshalb für den gesamten, sehr schmalen *kritischen Bereich*

$$b(T) \approx b(T_C) \equiv b > 0 \quad (4.95)$$

annehmen können.

Wir haben (4.93) und (4.95) für ein System mit ortsunabhängigen ψ und π begründet. Wegen der Universalität des *Landau-Ansatzes* (4.87) sollten die Strukturen der beiden Gleichungen jedoch allgemein gültig sein. Lediglich die konkreten Zahlenwerte für die Konstanten a_0 , b und T_C werden materialspezifisch sein.

4.3.2 Räumliche Fluktuationen

Bevor wir explizit die kritischen Exponenten der Landau-Theorie berechnen, wollen wir uns noch mit der wichtigen **Korrelationsfunktion** des Ordnungsparameters befassen, für die nach (4.9) gelten muss:

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle \psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}') \rangle - \langle \psi(\mathbf{r}) \rangle \langle \psi(\mathbf{r}') \rangle \\ &= \left\langle (\psi(\mathbf{r}) - \langle \psi(\mathbf{r}) \rangle)(\psi(\mathbf{r}') - \langle \psi(\mathbf{r}') \rangle) \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.96)$$

Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen den Abweichungen der Ordnungsparameterdichte von ihrem Mittelwert an den Orten \mathbf{r} und \mathbf{r}' . Wir verwenden den Hamilton-Operator in der folgenden Form,

$$H = H_0 - \int d^3 r' \pi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'), \quad (4.97)$$

wobei H_0 den *kraftfreien* Operator meint. Wir interessieren uns zunächst für die *Antwort* $\delta\langle\psi(\mathbf{r})\rangle$ der Ordnungsparameterdichte auf eine Variation $\delta\pi(\mathbf{r}')$ der *konjugierten Kraft*. Den Mittelwert $\langle\psi(\mathbf{r})\rangle$ berechnen wir in der kanonischen Gesamtheit:

$$\begin{aligned} \langle\psi(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{Z} \text{Sp} [\psi(\mathbf{r}) e^{-\beta H}], \\ Z &= \text{Sp}(e^{-\beta H}). \end{aligned} \quad (4.98)$$

Für die Variation

$$\begin{aligned} \delta\langle\psi(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{Z} \text{Sp} [\psi(\mathbf{r})(-\beta\delta H) e^{-\beta H}] \\ &\quad - \frac{1}{Z^2} \text{Sp} [(-\beta\delta H) e^{-\beta H}] \text{Sp} [\psi(\mathbf{r}) e^{-\beta H}] \\ &= -\beta \{ \langle\psi(\mathbf{r})\delta H\rangle - \langle\delta H\rangle\langle\psi(\mathbf{r})\rangle \} \end{aligned}$$

4.3 Klassische Theorien

ergibt sich mit

$$\delta H = - \int d^3 r' \psi(r') \delta \pi(r')$$

eine Verknüpfung zwischen der *Antwort* des Ordnungsparameters auf *äußere Störungen* und den inneren Fluktuationen des Systems:

$$\delta \langle \psi(r) \rangle = \beta \int d^3 r' g(r, r') \delta \pi(r') . \quad (4.99)$$

Das ist nichts anderes als das gegenüber (4.16) verallgemeinerte

► **Fluktuations-Dissipations-Theorem.**

Im homogenen Fall ($\delta\langle\psi\rangle$ und $\delta\pi$ ortsunabhängig!) folgt aus (4.99) der (4.16) entsprechende Zusammenhang zwischen Suszeptibilität (k : Konstante),

$$\chi_T = \frac{k}{V} \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \pi} \right)_T = k \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \pi} \right)_T ,$$

und Korrelationsfunktion:

$$\chi_T = k \beta \int d^3 r' g(r, r') . \quad (4.100)$$

Hier haben wir vorausgesetzt, dass *wahrscheinlichste* und *mittlere* Ordnungsparameterdichte übereinstimmen:

$$\psi_0 \stackrel{!}{=} \langle \psi \rangle . \quad (4.101)$$

(4.101) ist im Allgemeinen sicher richtig, wird aber gerade im Bereich starker Fluktuationen fragwürdig und muss deshalb später noch kommentiert werden.

Die weitere Diskussion soll wieder an dem gegenüber (4.100) allgemeineren Ausdruck (4.99) des Fluktuations-Dissipations-Theorems erfolgen. Der wahrscheinlichste Wert (Gleichgewichtswert) des Ordnungsparameters ist derjenige, der $G(T; \varphi)$ minimiert. Die erste Variation der freien Enthalpie nach ψ muss demnach bei ψ_0 verschwinden:

$$0 \stackrel{!}{=} \int d^3 r [-\pi(r) + 2a(T)\psi_0(r) + 4b(T)\psi_0^3(r) - 2c(T)\Delta\psi_0(r)] \delta\psi(r) . \quad (4.102)$$

Vielleicht sollte das Entstehen des letzten Terms in der Klammer noch etwas erläutert werden. Mit der *Variationsrechnung* haben wir uns in Abschn. 1.3.2 von Bd. 2 vertraut gemacht. Allen zur *Konkurrenzchar* zugelassenen Funktionen $\psi(r)$ ist gemein, dass sie auf der Oberfläche des Integrationsvolumens übereinstimmen, ihre Variation dort also verschwindet. Nach (4.87) benötigen wir zu δG dann unter anderem den folgenden Beitrag:

$$\begin{aligned} \delta \int_V d^3 r (\nabla \psi(r))^2 &= 2 \int_V d^3 r \nabla \psi(r) \delta \nabla \psi(r) \\ &= 2 \int_V d^3 r [\operatorname{div}(\nabla \psi \delta \psi) - \delta \psi \Delta \psi] . \end{aligned}$$

Wir haben hier $\delta(\nabla\psi) = \nabla(\delta\psi)$ ausgenutzt. Der erste Summand in der Klammer verschwindet,

$$\int_V d^3r \operatorname{div}(\nabla\psi\delta\psi) = \int_{\partial V} df \cdot \nabla\psi\delta\psi = 0 ,$$

da $\delta\psi$ auf der Oberfläche ∂V von V Null ist. Die Variation des letzten Terms in (4.87) liefert dann

$$\delta \int_V d^3r c(T)(\nabla\psi(r))^2 = \int_V d^3r (-2c(T)\Delta\psi)\delta\psi(r) ,$$

womit (4.102) erklärt ist. – Da $\delta\psi$ bis auf die bereits ausgenutzte Randbedingung beliebig gewählt werden kann, muss über (4.102) hinaus sogar

$$\pi(r) = 2a(T)\psi_0(r) + 4b(T)\psi_0^3(r) - 2c(T)\Delta\psi_0(r) \quad (4.103)$$

gelten. Wenn wir nun noch (4.101) in (4.103) akzeptieren, also die wahrscheinlichste mit der mittleren Ordnungsparameterdichte identifizieren, und dann (4.103) nach der Kraft π variieren, so bleibt nach Ausnutzen des Fluktuations-Dissipations-Theorems:

$$\begin{aligned} \delta\pi(r) &= \int d^3r' \delta(r-r')\delta\pi(r') \\ &= \beta \left(2a(T) + 12b(T)\langle\psi(r)\rangle^2 - 2c(T)\Delta_r \right) \int d^3r' g(r,r')\delta\pi(r') . \end{aligned}$$

Da auch $\delta\pi$ beliebig gewählt werden kann, resultiert schließlich die folgende Bestimmungsgleichung für die Korrelationsfunktion $g(r, r')$:

$$\left(2a(T) + 12b(T)\langle\psi(r)\rangle^2 - 2c(T)\Delta_r \right) g(r, r') = k_B T \delta(r-r') . \quad (4.104)$$

Diese wird sich nur mit vereinfachenden Annahmen bezüglich $\langle\psi(r)\rangle$ integrieren lassen. $\psi(r)$ sei nahezu homogen, also nur schwach ortsabhängig. Ferner interessiert uns $g(r, r')$ nur bezüglich seines kritischen Verhaltens, d. h. nach (4.31) für den Fall $\pi \rightarrow 0$. Dann können wir aber näherungsweise (4.90) benutzen,

$$\begin{aligned} T > T_C: \langle\psi(r)\rangle^2 &\longrightarrow 0 , \\ T < T_C: \langle\psi(r)\rangle^2 &\longrightarrow -\frac{a(T)}{2b(T)} , \end{aligned} \quad (4.105)$$

und (4.104) vereinfacht sich zu

$$(\alpha_1 - \alpha_2 \Delta_r)g(r, r') = k_B T \delta(r-r') , \quad (4.106)$$

4.3 Klassische Theorien

wobei $(\alpha_1, \alpha_2) = (2a, 2c)$ für $T > T_C$ und $(\alpha_1, \alpha_2) = (-4a, 2c)$ für $T < T_C$ zu setzen ist. Nach Fourier-Transformation,

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} ,$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} ,$$

wird aus (4.106) die algebraische Gleichung:

$$g(\mathbf{k}) = \frac{k_B T}{\left(\alpha_1 + \alpha_2 k^2\right)} = g(k) .$$

Rücktransformation mit trivialer Winkelintegration führt auf:

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \frac{k_B T}{8\pi^2 \alpha_2 i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{\mathcal{Q}} dk \left(\frac{1}{k + i\sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}} + \frac{1}{k - i\sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}} \right) e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} . \end{aligned}$$

Nur der zweite Summand besitzt einen Pol in der oberen Halbebene. Nach dem *Residuen-satz* ((4.322), Bd. 3) folgt deshalb

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{k_B T}{8\pi c(T)} \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{\xi(T)}\right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.107)$$

als Lösung für die Korrelationsfunktion des Ordnungsparameters in einem **drei-dimensionalen** System. Dabei gilt für die **Korrelationslänge** ξ :

$$\begin{aligned} T > T_C: \xi(T) &= \sqrt{\frac{c(T)}{a(T)}} , \\ T < T_C: \xi(T) &= \sqrt{\frac{-c(T)}{2a(T)}} . \end{aligned} \quad (4.108)$$

4.3.3 Kritische Exponenten

Der *Landau-Ansatz* (4.87) ist wesentlich spezieller als die *Skalenhypothese* (4.37). Im Gegensatz zu dieser kann deshalb die *Landau-Theorie* konkrete numerische Werte für die kritischen Exponenten angeben.

Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters im kritischen Bereich lässt sich an (4.90) ablesen, wenn man (4.93) und (4.95) einsetzt:

$$\varphi_0 = \pm V \sqrt{\frac{a_0}{2b}} |T - T_C|^{1/2} \quad (T < T_C).$$

Damit ist der kritische Exponent des Ordnungsparameters direkt angebar:

$$\beta = \frac{1}{2}. \quad (4.109)$$

Für die Wärmekapazität,

$$C_{\pi=0} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\pi=0},$$

ist die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie entscheidend, die wir für das homogene System ($\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi$, $\varphi = V\psi$) durch Einsetzen von (4.90) in (4.88) finden:

$$\begin{aligned} T > T_C: G(T) &= G(T, \varphi = 0), \\ T < T_C: G(T) &\stackrel{(\pi=0)}{=} G(T; \varphi = 0) + \frac{1}{V} a(T) \varphi_0^2 + \frac{1}{V^3} b \varphi_0^4 \\ &\stackrel{(4.90)}{=} G(T; \varphi = 0) - V \frac{a^2(T)}{4b}. \end{aligned}$$

Daraus folgt mit (4.93):

$$C_{\pi=0}(T = T_C^-) = C_{\pi=0}(T = T_C^+) + T_C V \frac{a_0^2}{2b}. \quad (4.110)$$

Die Wärmekapazität macht also bei T_C einen endlichen Sprung. Das entspricht nach (4.20) und (4.21) einem kritischen Exponenten:

$$\alpha = \alpha' = 0. \quad (4.111)$$

Man beachte, dass die Wahl einer höheren, ungeraden Potenz von $T - T_C$ in (4.93) zwar den Vorzeichenwechsel von $a(T)$ bei T_C gewährleistet, andererseits aber auch $C_{\pi=0}(T_C^-) = C_{\pi=0}(T_C^+)$ bedingt. Die Wärmekapazität würde dann bei T_C keinerlei Besonderheiten zeigen. Das schließt $a(T) \sim (T - T_C)^{2n+1}$ mit $n \geq 1$ aus.

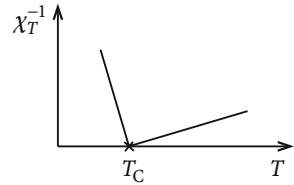
Zur Herleitung des Exponenten δ nutzen wir die Extremalbedingung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varphi} \right)_T = 0 = -\pi + \frac{2}{V} a(T) \varphi + \frac{4}{V^3} b(T) \varphi^3 \quad (4.112)$$

für den Fall nicht-verschwindender *konjugierter* Kraft π aus. Da die Koeffizienten $a(T)$, $b(T)$ in (4.88) von π unabhängig sein sollten, kann $a(T_C) = 0$ nach (4.93) und $b(T) =$

4.3 Klassische Theorien

Abb. 4.19 Temperaturverlauf der inversen isothermen Suszeptibilität in der Nähe eines Phasenübergangs zweiter Ordnung



$b(T_C) \equiv b$ nach (4.95) angenommen werden. Auf der kritischen Isothermen $T = T_C$ gilt somit:

$$\pi = \frac{4}{V^3} b \varphi^3 \quad (T = T_C).$$

Daran lesen wir

$$\delta = 3 \quad (4.113)$$

ab (s. (4.28) bzw. (4.29)).

Für die (verallgemeinerte) isotherme Suszeptibilität, definiert vor Gleichung (4.100), leitet man die Extremalbedingung (4.112) nach π ab:

$$1 = \frac{2a}{k} \chi_T + \frac{12b}{kV^2} \varphi_0^2 \chi_T.$$

Nähern wir uns in der Tieftemperaturphase der kritischen Temperatur T_C ($T \rightarrow T_C^{(-)}$), so ist für φ_0 (4.90) einzusetzen:

$$1 = -\frac{4a(T)}{k} \chi_T.$$

Dies bedeutet wegen (4.93):

$$\chi_T = \frac{k}{4a_0} |T - T_C|^{-1} \quad (T \xrightarrow{<} T_C). \quad (4.114)$$

Nähert man sich in der Hochtemperaturphase dem kritischen Punkt, so ist $\varphi_0 = 0$ zu setzen:

$$\chi_T = \frac{k}{2a_0} |T - T_C|^{-1} \quad (T \xrightarrow{>} T_C). \quad (4.115)$$

Die kritischen Exponenten γ, γ' sind damit im Rahmen der *Landau-Theorie* bestimmt:

$$\gamma = \gamma' = 1. \quad (4.116)$$

Das Verhältnis der so genannten *kritischen Amplituden* in (4.114) und (4.115) liefert den für alle *Klassischen Theorien* typischen Wert von $C'/C = 1/2$.

Die *restlichen* kritischen Exponenten ν, ν' und η sind über die Korrelationsfunktion (4.107) abzuleiten. Wenn man, ohne es allerdings genauer begründen zu können, davon ausgeht,

dass der Koeffizient $c(T)$ in der *Landau-Entwicklung* (4.87) gar nicht oder *nur unkritisch* von der Temperatur abhängt ($c(T) \approx c(T_C)$ im kritischen Bereich), so gilt für die **Korrelationslänge** $\xi(T)$, wenn man (4.93) in (4.108) einsetzt:

$$\begin{aligned}\xi(T) &\approx \sqrt{\frac{c(T_C)}{a_0}} |T - T_C|^{-1/2} \text{ für } T > T_C, \\ \xi(T) &\approx \sqrt{\frac{c(T_C)}{2a_0}} |T - T_C|^{-1/2} \text{ für } T < T_C.\end{aligned}\quad (4.117)$$

Die Landau-Theorie bestätigt damit das Divergieren der Korrelationslänge bei Annäherung an den kritischen Punkt, und der Vergleich mit (4.31) liefert als kritische Exponenten:

$$\nu = \nu' = \frac{1}{2}. \quad (4.118)$$

Wegen der divergierenden Korrelationslänge vereinfacht sich (4.107) für $T = T_C$ zu:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{k_B T_C}{8\pi c(T_C)} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (T = T_C).$$

(4.107) ist für ein dreidimensionales System ($d = 3$) gerechnet worden. Die Definition (4.32) des Exponenten η legt dann für die Landau-Theorie

$$\eta = 0 \quad (4.119)$$

fest. Die in diesem Abschnitt mit der Landau-Theorie abgeleiteten kritischen Exponenten hatten wir bereits in Tab. 4.1 auf 307 aufgelistet.

4.3.4 Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie

Nach den Überlegungen der letzten drei Unterkapitel bleibt zu konstatieren, dass die Landau'sche Theorie des Phasenübergangs in nicht unerheblicher Weise auf unbewiesene Annahmen angewiesen ist. Dementsprechend unsicher sind natürlich die konkreten Aussagen. Wir sollten uns deshalb ein paar Gedanken zum Gültigkeitsbereich der Theorie machen. Betrachten wir zunächst noch einmal das *Fluktuations-Dissipations-Theorem* (4.99), in das wir für die Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ den Ausdruck (4.107) einsetzen:

$$\int d^3 r' g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{k_B T}{2c} \int_0^\infty dx x e^{-x/\xi} = \frac{k_B T}{2c} \xi^2.$$

4.3 Klassische Theorien

Für das unendlich große System ($V \rightarrow \infty$) besteht also ein einfacher Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität χ_T und der Korrelationslänge $\xi(T)$:

$$\chi_T = \frac{k}{2c} \xi^2(T) \sim |T - T_C|^{-1}. \quad (4.120)$$

Die Ergebnisse (4.116) für γ, γ' und (4.118) für v, v' sind offensichtlich konsistent.

Wie bereits in Abschn. 4.1.5 diskutiert, ist das Divergieren der Suszeptibilität bei $T = T_C$ unmittelbar mit der Existenz *kritischer Fluktuationen* verknüpft, die sich in der Langreichweite von $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ manifestieren. Hier scheint sich nun aber die Landau-Theorie selbst zu widerlegen, weil große Fluktuationen des Ordnungsparameters im kritischen Bereich den grundlegenden Ansatz (4.87) in Frage stellen. Man beachte, dass die Fluktuationen nur über das *Fluktuations-Dissipations-Theorem* (4.99) in die Landau-Theorie Eingang gefunden haben (s. Ableitung von (4.104)). Im Ansatz (4.87) tauchen sie nicht auf, denn dann müsste dieser neben Termen der Form $\psi^2(\mathbf{r})$ auch solche vom Typ $\psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}')$ enthalten. Ferner ist bei starken Fluktuationen auch die Gültigkeit von (4.101) nicht mehr gewährleistet. Die wahrscheinlichste Ordnungsparameterdichte, die $\delta G = 0$ realisiert, muss nicht notwendig mit dem Mittelwert $\langle \psi \rangle$ identisch sein.

Die Landau-Theorie kann also nur so lange gültig sein, wie die Fluktuationen klein gegenüber dem thermischen Mittelwert des Ordnungsparameters sind:

$$\langle (\psi - \langle \psi \rangle)^2 \rangle \stackrel{!}{\ll} \langle \psi \rangle^2. \quad (4.121)$$

Dies sollte insbesondere für alle Abstände $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ innerhalb der Korrelationslänge ξ erfüllt sein. Nun lässt sich für ein d -dimensionales System abschätzen,

$$\chi_T = k\beta \int d^d r g(\mathbf{r}) \approx k\beta \xi^d g(\mathbf{r}_0) \approx k\beta \xi^d \langle (\psi - \langle \psi \rangle)^2 \rangle$$

mit $0 < r_0 < \xi$. Wir nehmen an, dass man auch im d -dimensionalen System die Korrelationslänge ξ über (4.120) mit der Suszeptibilität χ_T in Verbindung bringen kann. Dann ergibt sich mit (4.114) für $T \rightarrow T_C^{(-)}$:

$$\begin{aligned} \langle (\psi - \langle \psi \rangle)^2 \rangle &\approx \frac{k^{d/2-1}}{\beta_C (2c(T_C))^{d/2}} \chi_T^{-d/2} \chi_T \\ &= \frac{k^{d/2-1}}{\beta_C (2c(T_C))^{d/2}} \frac{k^{1-d/2}}{(4a_0)^{1-d/2}} |T - T_C|^{d/2-1}. \end{aligned}$$

Also bleibt zu fordern, falls die Gültigkeit von (4.93) und (4.95) angenommen werden darf:

$$\frac{k_B T_C}{(2c(T_C))^{d/2}} \left(4a_0 |T - T_C| \right)^{d/2-1} \ll \frac{a_0}{2b} |T - T_C|.$$

Dies führt für den kritischen Bereich ($T \rightarrow T_C^{(-)}$) zum so genannten **Ginzburg-Kriterium** für den Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie:

$$\frac{2b}{(c(T_C))^{d/2}} k_B T_C \left(2a_0 |T - T_C|\right)^{d/2-2} \ll 1 \quad (4.122)$$

Für $d > 4$ ist das Kriterium erfüllbar, für $d < 4$ stets verletzt. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass die kritischen Exponenten der Landau-Theorie recht erheblich von den experimentell für ein-, zwei- und dreidimensionale Systeme gefundenen Werten abweichen. Eine Ausnahme bildet der Supraleiter, für den der Vorfaktor in (4.122) sehr klein ist, sodass das Kriterium auch für $d = 3$ bis dicht an T_C heran befriedigt werden kann. – Wir hatten im Zusammenhang mit der Tabelle auf S. 319 bereits darauf hingewiesen, dass für $d = 4$ die klassische Landau-Theorie auch die Skalengesetze erfüllt, die die Dimension d enthalten („*hyperscaling*“).

Wir wollen in den nächsten Kapiteln einige einfache Modellsysteme präsentieren, die als konkrete, mikroskopische Realisierungen der Landau-Theorie aufzufassen sind.

4.3.5 Modell eines Paramagneten

Unter *Paramagnetismus* versteht man die Reaktion von permanenten magnetischen Momenten auf ein äußeres Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$. Bei diesen permanenten Momenten kann es sich zum Beispiel um die der itineranten Leitungselektronen in einem metallischen Festkörper handeln. Den entsprechenden *Pauli-Spinparamagnetismus* haben wir in Abschn. 3.2.6 ausführlich besprochen. Hier soll es um den Paramagnetismus von Isolatoren (*Langevin-Paramagnetismus*) gehen. Diesem liegt die Vorstellung zugrunde, dass permanente magnetische Momente an bestimmten Gitterplätzen eines Festkörpers unbeweglich lokalisiert sind. Sie resultieren aus unvollständig gefüllten atomaren Elektronenschalen, zum Beispiel aus der $3d$ -Schale der *Übergangsmetalle*, der $4f$ -Schale der *Seltenen Erden* oder der $5f$ -Schale der *Aktiniden*. Zunächst nehmen wir an, dass zwischen diesen Momenten *keine nennenswerten* Wechselwirkungen vorliegen. Im äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 versuchen sich die Momente (Vektoren!) parallel zu diesem einzustellen, da dadurch die innere Energie U des Systems abnimmt. Dem entgegen wirkt die Temperatur T , die die Entropie S durch möglichst große *Unordnung* zu maximieren versucht. Die Gesamtmagnetisierung bestimmt sich dann aus der Forderung, dass die freie Energie $F = U - TS$ minimal wird. Die Magnetisierung wird deshalb eine Funktion der Temperatur T und des Feldes B_0 sein.

Der eben beschriebene Paramagnet wird durch den folgenden Hamilton-Operator charakterisiert:

$$H_0 = - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}_0 . \quad (4.123)$$

4.3 Klassische Theorien

μ_i ist der Operator des magnetischen Moments am i -ten Gitterplatz:

$$\mu_i = -\frac{1}{\hbar} g_J \mu_B J_i . \quad (4.124)$$

J_i ist der Gesamtdrehimpulsoperator des i -ten Teilchens, g_J der Landé-Faktor und μ_B das Bohr'sche Magneton. B_0 sei ein homogenes Magnetfeld:

$$H_0 = \frac{1}{\hbar} g_J \mu_B \sum_{i=1}^N J_i \cdot B_0 . \quad (4.125)$$

Die quantenmechanische Richtungsquantelung erlaubt J_i nur $(2J+1)$ verschiedene Einstellungen relativ zum Feld:

$$\begin{aligned} J_i \cdot B_0 &= \hbar m_i B_0 , \\ m_i &= -J, -J+1, \dots, +J . \end{aligned}$$

H_0 besitzt somit $(2J+1)^N$ Eigenzustände. Die kanonische Zustandssumme lässt sich dann wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned} Z_N(T, B_0) &= \text{Sp } e^{-\beta H_0} \\ &= \sum_{m_1=-J}^{+J} \cdots \sum_{m_N=-J}^{+J} \exp\left(-\beta b \sum_{i=1}^N m_i\right), \\ b &\equiv g_J \mu_B B_0 . \end{aligned}$$

Wegen fehlender Wechselwirkungen sind das N unabhängige Summationen, die sich leicht exakt durchführen lassen:

$$\begin{aligned} Z_N(T, B_0) &= \prod_{i=1}^N \left(\sum_{m_i=-J}^{+J} e^{(-\beta b m_i)} \right) \\ &= \left[e^{\beta b J} \left(1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b} + \cdots + e^{-2\beta b J} \right) \right]^N \\ &= \left[e^{\beta b J} \frac{1 - e^{-\beta b (2J+1)}}{1 - e^{-\beta b}} \right]^N = \left[\frac{e^{\beta b (J+1/2)} - e^{-\beta b (J+1/2)}}{e^{(1/2)\beta b} - e^{-(1/2)\beta b}} \right]^N . \end{aligned}$$

Damit ist die Zustandssumme bereits vollständig bestimmt:

$$Z_N(T, B_0) = \left\{ \frac{\sinh[\beta b (J+1/2)]}{\sinh((1/2)\beta b)} \right\}^N \quad (4.126)$$

Die Magnetisierung besitzt nur eine von Null verschiedene Komponente in Feldrichtung:

$$\begin{aligned} M(T, B_0) &= -g_J \mu_B \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \langle m_i \rangle = \frac{g_J \mu_B}{V \beta Z_N} \frac{d}{db} Z_N \\ &= \frac{1}{V \beta} g_J \mu_B \frac{d}{db} \ln Z_N . \end{aligned}$$

Nach einfachen Umformungen ergibt sich:

$$M(T, B_0) = M_0 B_J (\beta g_J \mu_B J B_0) . \quad (4.127)$$

Dabei sind

$$M_0 = \frac{N}{V} g_J \mu_B J \quad (4.128)$$

die *Sättigungsmagnetisierung* und

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad (4.129)$$

die so genannte *Brillouin-Funktion*. Wir wollen einige der wichtigsten Eigenschaften dieser für die *Theorie des Magnetismus* bedeutungsvollen Funktion auflisten:

1. $J = 1/2$.

Für diesen Spezialfall ($L = 0, J = S = 1/2$) vereinfacht sich die Brillouin-Funktion zu:

$$B_{1/2}(x) = \tanh x . \quad (4.130)$$

2. $J \rightarrow \infty$.

In diesem so genannten *klassischen Grenzfall* ist $B_J(x)$ mit der *Langevin-Funktion* $L(x)$ identisch, die bei einer klassischen Behandlung des Paramagneten in Erscheinung tritt ((1.23), Bd. 4), bei der insbesondere die *Richtungsquartelung* des Drehimpulses unberücksichtigt bleibt:

$$B_\infty(x) = \coth x - \frac{1}{x} \equiv L(x) . \quad (4.131)$$

3. *Kleines Argument*.

Benutzt man die Reihenentwicklung des hyperbolischen Kotangens,

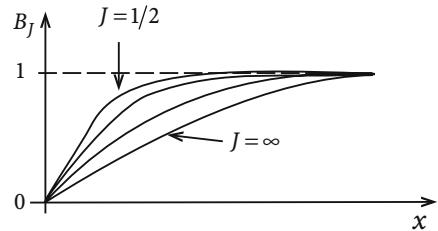
$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + O(x^5) ,$$

in der Definitionsgleichung (4.129), so ergibt sich:

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J}x - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} x^3 + \dots \quad (4.132)$$

4.3 Klassische Theorien

Abb. 4.20 Qualitativer Verlauf der Brillouin-Funktion für verschiedene Drehimpulsquantenzahlen J



Dies hat insbesondere

$$B_J(0) = 0 \quad (4.133)$$

zur Folge. Nach (4.127) verschwindet also die Magnetisierung für $B_0 = 0$ oder $T \rightarrow \infty$. Es gibt somit keine *spontane* Magnetisierung, wie sie für den *Ferromagneten* unterhalb der *Curie-Temperatur* T_C charakteristisch ist.

4. Symmetrie.

Wegen $\coth(-x) = -\coth x$ ist auch:

$$B_J(-x) = -B_J(x) . \quad (4.134)$$

Auf (4.127) bezogen bedeutet dies, dass sich beim *Umpolen* des äußeren Feldes ($B_0 \rightarrow -B_0$) auch die Magnetisierung umdreht.

5. Sättigung.

Wegen $\coth x \rightarrow 1$ für $x \rightarrow \infty$ strebt die Brillouin-Funktion asymptotisch gegen einen endlichen Grenzwert:

$$B_J(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1 . \quad (4.135)$$

Physikalisch besagt dies, dass die Magnetisierung (4.127) durch ein starkes Feld ($B_0 \rightarrow \infty$) in die *Sättigung* getrieben wird. Wenn alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind, hat M seinen Maximalwert M_0 erreicht und kann auch bei weiterer Feldsteigerung nicht mehr zunehmen.

Interessant ist schließlich noch das **Hochtemperaturverhalten** ($\beta \mu_B B_0 \gg 1$) der Magnetisierung, für das mit (4.132) approximativ gilt:

$$\begin{aligned} M(T, B_0) &\approx \frac{C}{\mu_0 T} B_0 , \\ C &= \frac{N}{V} (g_J \mu_B)^2 \mu_0 \frac{J(J+1)}{3k_B} \\ &\quad (\text{Curie-Konstante}) . \end{aligned} \quad (4.136)$$

Die Suszeptibilität des Paramagneten,

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_0} \right)_T = \frac{C}{T}, \quad (4.137)$$

zeigt für hohe Temperaturen eine charakteristische $(1/T)$ -Abhängigkeit, die man das **Curie-Gesetz** nennt.

4.3.6 Molekularfeldnäherung des Heisenberg-Modells

Gleichung (4.133) verdeutlicht, dass ohne Teilchenwechselwirkungen keine *spontane* Magnetisierung auftreten kann. Der Paramagnet zeigt deshalb keinen Phasenübergang. Zur Beschreibung des Phänomens *Ferromagnetismus* muss das Modell (4.125) entsprechend erweitert werden. In einfachster Form lässt sich die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Momenten als Skalarprodukt zwischen den beteiligten Drehimpulsoperatoren schreiben. Dies entspricht dem viel diskutierten

Heisenberg-Modell:

$$H = - \sum_{i,j} \hat{J}_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j + \frac{1}{\hbar} g_J \mu_B \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{B}_0, \quad (4.138)$$

von dem man inzwischen weiß, dass es in vielen Fällen zu sehr realistischen Aussagen über magnetische Eigenschaften von Isolatoren kommt. Der Operator (4.138) und insbesondere die **Austauschintegrale** \hat{J}_{ij} sind mikroskopisch begründbar, worauf wir hier jedoch nicht im Einzelnen eingehen wollen. Wir beschränken uns lediglich auf die Bemerkung, dass es sich bei den \hat{J}_{ij} ,

$$\hat{J}_{ij} = \hat{J}_{ji}; \quad \hat{J}_{ii} = 0, \quad (4.139)$$

um die Kopplungskonstanten einer nur quantenmechanisch begründbaren *Austauschwechselwirkung* handelt. Seine besten Realisierungen findet das Heisenberg-Modell in *magnetischen Isolatoren* wie

$$\begin{aligned} \text{EuO, EuS, CdCr}_2\text{Se}_4, \text{ HgCr}_2\text{Se}_4, \dots & \quad (d=3) \\ \text{K}_2\text{CuF}_4, \text{ CrBr}_3, \dots & \quad (d=2), \\ \text{CsCuCl}_3, \dots & \quad (d=1). \end{aligned}$$

Aber auch magnetische Metalle wie Gadolinium, bei denen der Magnetismus ebenfalls durch lokalisierte Momente bewirkt wird, werden erfolgreich durch dieses Modell beschrieben, solange man sich nur für ihre rein magnetischen Eigenschaften interessiert.

4.3 Klassische Theorien

Trotz seiner an sich recht einfachen Struktur konnte das Heisenberg-Modell bislang nur für einige wenige Spezialfälle exakt gelöst werden. Im Allgemeinen lassen sich Approximationen nicht vermeiden. Wir wollen hier die denkbar einfachste Näherung, die so genannte *Molekularfeldnäherung*, durchführen, da diese sich als äquivalent zur *Landau-Theorie* erweist.

Zunächst bringen wir den Modell-Hamilton-Operator (4.138) unter Ausnutzung von (4.139) in eine etwas andere Form:

$$\widehat{H} = - \sum_{i,j} \widehat{J}_{ij} (J_i^+ J_j^- + J_i^z J_j^z) + \frac{1}{\hbar} g_J \mu_B B_0 \sum_i J_i^z . \quad (4.140)$$

Das homogene Feld B_0 definiere die z -Richtung ($B_0 = B_0 \mathbf{e}_z$). Die *Molekularfeldnäherung* besteht nun in einer Linearisierung der Operatorprodukte. In dem folgenden, noch exakten Ausdruck für das Produkt zweier Operatoren \widehat{A} und \widehat{B} ,

$$\widehat{A} \cdot \widehat{B} = (\widehat{A} - \langle \widehat{A} \rangle)(\widehat{B} - \langle \widehat{B} \rangle) + \widehat{A}\langle \widehat{B} \rangle + \langle \widehat{A} \rangle \widehat{B} - \langle \widehat{A} \rangle \langle \widehat{B} \rangle ,$$

vernachlässigt sie mit dem ersten Summanden die *Fluktuationen* der Operatoren \widehat{A}, \widehat{B} um ihre Mittelwerte:

$$\widehat{AB} \xrightarrow{\text{MFN}} \widehat{A}\langle \widehat{B} \rangle + \langle \widehat{A} \rangle \widehat{B} - \langle \widehat{A} \rangle \langle \widehat{B} \rangle . \quad (4.141)$$

Wendet man diese Näherung auf die Operatorprodukte in (4.140) an, so werden gerade die *Drehimpulsaustauschterme* unterdrückt,

$$J_i^+ J_j^- \xrightarrow{\text{MFN}} 0 , \quad (4.142)$$

da aus Drehimpulserhaltungsgründen

$$\langle J_i^+ \rangle = \langle J_i^- \rangle = 0 \quad \forall i$$

sein muss. Es bleibt somit:

$$\widehat{H} \rightarrow - \sum_{i,j} \widehat{J}_{ij} (J_i^z \langle J_j^z \rangle + \langle J_i^z \rangle J_j^z) + \frac{1}{\hbar} g_J \mu_B B_0 \sum_i J_i^z + D(T, B_0) .$$

$D(T, B_0)$ ist eine temperatur- und feldabhängige Zahl, also kein Operator,

$$D(T, B_0) = \sum_{i,j} \widehat{J}_{ij} \langle J_i^z \rangle \langle J_j^z \rangle ,$$

die für unsere Zwecke hier vernachlässigt werden kann. Sie würde später bei der Berechnung der Magnetisierung ohnehin herausfallen. – Wir konzentrieren uns im Folgenden auf

den **homogenen Ferromagneten**, für den Translationssymmetrie in der Form

$$\langle J_i^z \rangle \equiv \langle J^z \rangle \quad \forall i$$

vorausgesetzt werden kann. Definiert man noch

$$\widehat{J}_0 = \sum_i \widehat{J}_{ij} = \sum_j \widehat{J}_{ij}, \quad (4.143)$$

so lautet der Heisenberg-Hamilton-Operator (4.138) bzw. (4.140) in der *Molekularfeldnäherung*:

$$H_{\text{MFN}} = \frac{1}{\hbar} g_J \mu_B (B_0 + B_A) \sum_{i=1}^N J_i^z. \quad (4.144)$$

B_A ist ein *effektives Feld*, das man *Austauschfeld* nennt:

$$B_A = -2 \langle J^z \rangle \widehat{J}_0 \frac{\hbar}{g_J \mu_B}.$$

Es erweist sich als proportional zur Magnetisierung,

$$M = -\frac{N}{V} g_J \mu_B \frac{1}{\hbar} \langle J^z \rangle,$$

und zwar wie folgt:

$$\begin{aligned} B_A &= \mu_0 \lambda M, \\ \lambda &= \frac{V}{N} \frac{2 \widehat{J}_0 \hbar^2}{\mu_0 (g_J \mu_B)^2}. \end{aligned} \quad (4.145)$$

Die Molekularfeldversion (4.144) des Heisenberg-Hamilton-Operators (4.138) hat offensichtlich dieselbe Struktur wie der Hamilton-Operator (4.125) eines Paramagneten. Aus dem Viel-Teilchen- ist somit ein Ein-Teilchen-Problem geworden. Der Einfluss der Teilchenwechselwirkungen wird in erster Näherung durch ein *effektives Magnetfeld* simuliert, das *selbstkonsistent* berechnet werden muss, da es seinerseits von der Magnetisierung des Systems abhängt. Wir können allerdings alle Ergebnisse des letzten Abschnitts sinnentsprechend übernehmen. So ergibt sich für die Magnetisierung ein Ausdruck der Form (4.127):

$$M(T, B_0) = M_0 B_J (\beta g_J \mu_B (B_0 + B_A)). \quad (4.146)$$

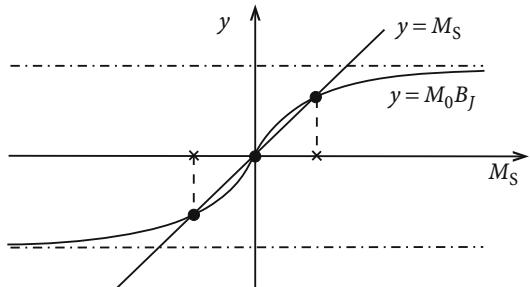
Uns interessiert nur die *spontane* Magnetisierung, da nur im Nullfeld ein Phasenübergang zu erwarten ist:

$$M_S(T) \equiv M(T, 0) = M_0 B_J (\beta g_J \mu_0 \mu_B J \lambda M_S). \quad (4.147)$$

Das ist eine implizite Bestimmungsgleichung für M_S . Wegen (4.133) ist $M_S = 0$ (Paramagnetismus!) stets eine Lösung. Die Frage stellt sich, ob und unter welchen Bedingungen

4.3 Klassische Theorien

Abb. 4.21 Graphische Lösung der spontanen Magnetisierung eines Heisenberg-Ferromagneten in der Molekularfeldnäherung



eine weitere Lösung $M_S \neq 0$ existiert. Das lässt sich auf anschauliche Weise *graphisch diskutieren* (s. *Weiß-Ferromagnet*, Abschn. 1.4.4 in Bd. 4), indem man die linke und die rechte Seite von (4.147) als Funktion von M_S aufträgt und nach Schnittpunkten sucht. Es gibt offensichtlich genau dann eine $M_S \neq 0$ -Lösung, wenn die Anfangssteigung der rechten Seite der Gleichung (4.147) größer als 1 ist:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dM_S} M_0 B_J (\beta g_J \mu_0 \mu_B J \lambda M_S) \Big|_{M_S=0} \\ & \stackrel{(4.132)}{=} \frac{J+1}{3J} M_0 (\beta g_J \mu_0 \mu_B J \lambda) \\ & \stackrel{(4.128)}{=} \frac{N}{V} \frac{J+1}{3} \beta (g_J \mu_B)^2 \mu_0 J \lambda = C \frac{\lambda}{T}. \end{aligned}$$

C ist die in (4.136) definierte Curie-Konstante. Die Steigung von $M_0 B_J$ nimmt zu mit abnehmender Temperatur. Für alle $T < T_C$ gibt es eine nicht-triviale Lösung für die *spontane Magnetisierung*, wobei sich die **Curie-Temperatur** T_C aus der Forderung

$$C \frac{\lambda}{T_C} \stackrel{!}{=} 1 \iff T_C = \lambda C \quad (4.148)$$

bestimmt. Man kann sich leicht klar machen, dass, wenn eine Lösung $M_S \neq 0$ existiert, diese auch stabil gegenüber der stets vorliegenden $M_S = 0$ -Lösung ist. Demzufolge tritt bei der Temperatur $T = T_C$ in der Tat ein Phasenübergang auf:

$$\begin{aligned} T < T_C: & \text{ Ferromagnetismus} & (M_S \neq 0), \\ T > T_C: & \text{ Paramagnetismus} & (M_S = 0). \end{aligned}$$

Es muss allerdings als ein Manko der Molekularfeldnäherung angesehen werden, dass sie diesen Phasenübergang **unabhängig** von der Gitterdimension d prophezeit, sobald nur \widehat{J}_0 und damit λ größer als Null sind. Dieses Ergebnis steht im krassen Widerspruch zum Experiment und zu einigen **exakten** Modellrechnungen, ist aber typisch für alle *klassischen Theorien*, wie zum Beispiel auch für die Landau-Theorie.

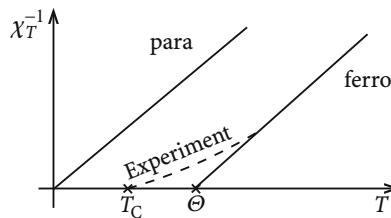


Abb. 4.22 Hochtemperaturverhalten der inversen isothermen Suszeptibilität eines Paramagneten bzw. eines Ferromagneten in seiner paramagnetischen Phase. Gestrichelt gezeichnet ist ein typischer experimenteller Verlauf

Wir wollen schließlich noch ein charakteristisches Resultat der Molekularfeldnäherung ableiten, das die Suszeptibilität χ_T in der paramagnetischen Phase ($T > T_C$) für $B_0 \xrightarrow{>} 0$ betrifft. Es gilt dann auf jeden Fall

$$\beta g_J \mu_B J (B_0 + B_A) \ll 1 , \quad (4.149)$$

sodass die Magnetisierung (4.146) mithilfe der Entwicklung (4.132) für die Brillouin-Funktion vereinfacht werden kann:

$$\begin{aligned} M(T, B_0) &\approx \left(\frac{N}{V} g_J \mu_B J \right) \frac{J+1}{3J} \beta g_J \mu_B J (B_0 + B_A) \\ &\stackrel{(4.136)}{=} \frac{C}{\mu_0 T} B_0 + \frac{T_C}{T} M(T, B_0) , \\ M(T, B_0) &= \frac{C}{T - T_C} \frac{1}{\mu_0} B_0 . \end{aligned} \quad (4.150)$$

Der sich daraus ergebende Ausdruck für die Suszeptibilität,

$$\chi_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_0} \right)_{T, B_0 \xrightarrow{>} 0} = \frac{C}{T - T_C} , \quad (4.151)$$

wird **Curie-Weiß-Gesetz** genannt. Dieses ist zumindest für hohe Temperaturen experimentell sehr gut bestätigt. Die inverse Suszeptibilität zeigt in jedem Fall ein lineares Hochtemperaturverhalten. Die Extrapolation auf die T -Achse definiert die

- ▶ paramagnetische Curie-Temperatur Θ .

In der Molekularfeldnäherung ist Θ mit T_C identisch. Experimentell ist Θ stets etwas größer als T_C . Nach (4.137) kann man den Paramagneten als Grenzfall des Ferromagneten mit $T_C = 0$ auffassen.

Wir wollen die Entwicklung in (4.150) noch um einen Schritt weiter treiben, dabei aber nun voraussetzen, dass sich das magnetische System im *kritischen Bereich* ($T \xleftarrow{<} T_C, B_0 \gtrsim 0$,

$M \approx M_S$) befindet:

$$M_S \approx M_0 \left[\frac{J+1}{3J} \beta g_J \mu_B J (B_0 + B_A) - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} (\beta g_J \mu_B J (B_0 + B_A))^3 \right].$$

B_0 kann immer so gewählt werden, dass

$$B_0 \ll B_A = \lambda \mu_0 M_S$$

angenommen werden darf. Wir können also in der letzten Klammer B_0 gegen B_A vernachlässigen:

$$M_S \stackrel{(4.136)}{\approx} \frac{C}{\mu_0 T} B_0 + \frac{T_C}{T} M_S - \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} \frac{C}{\mu_0 T} (\beta g_J \mu_B J)^2 (\mu_0 \lambda M_S)^3.$$

Dies lässt sich auch wie folgt schreiben:

$$B_0 \approx m_S \left(\frac{2}{V} a(T) + \frac{4b(T)}{V^3} m_S^2 \right). \quad (4.152)$$

Dabei ist $m_S = V M_S$ das *spontane* magnetische Moment. Ferner wurden die folgenden Abkürzungen benutzt:

$$a(T) = a_0 (T - T_C); \quad a_0 = \frac{\mu_0}{2C}, \quad (4.153)$$

$$b(T) = \frac{2J^2 + 2J + 1}{120J^2} \left(\frac{g_J \mu_B J}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{\mu_0 T_C}{C} \right)^3. \quad (4.154)$$

Im *kritischen Bereich* kann $b(T) \approx b(T_C) = b > 0$ gesetzt werden.

$m_S = V M_S$ entspricht dem *Ordnungsparameter* φ der Landau-Theorie; B_0 ist die zu m_S *konjugierte Kraft* π .

Gleichung (4.152) ist damit das exakte Pendant zur Bestimmungsgleichung (4.112) für den Ordnungsparameter in der Landau-Theorie. Damit ist die Äquivalenz der Molekularkräfte der Heisenberg-Modells (4.144) zur Landau-Theorie gezeigt. Wir haben am Beispiel des Ferromagneten eine mikroskopische Realisierung der allgemeineren Landau-Theorie demonstrieren können. Dabei wurde vor allem der Typ der Näherung deutlich, der in einer Vernachlässigung von Fluktuationen besteht (4.141).

Wegen der Äquivalenz von (4.112) und (4.152) können wir ohne weitere Rechnung die **kritischen Exponenten** des Ferromagneten in der Molekularfeldnäherung mit denen der Landau-Theorie identifizieren:

$$\beta = \frac{1}{2}, \quad \delta = 3, \quad \gamma = \gamma' = 1, \quad \alpha = \alpha' = 0. \quad (4.155)$$

$\gamma = 1$ wurde explizit mit (4.151) gezeigt. Die Landau-Theorie liefert für die Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase den Ausdruck (4.115), wobei die Konstante $k = \mu_0$ zu wählen ist (vgl. die χ_T -Definitionen (4.100) und (4.151)). Dies bedeutet:

$$\chi_T = \frac{\mu_0}{2a_0} \frac{1}{T - T_C}.$$

Setzt man hier (4.153) für a_0 ein, so ergibt sich exakt das Curie-Weiß-Gesetz (4.151). Das bestätigt noch einmal die Äquivalenz der beiden Theorien.

Es sei dem Leser als Übung empfohlen, die anderen kritischen Exponenten des Ferromagneten in (4.155) explizit nachzurechnen.

4.3.7 Van der Waals-Gas

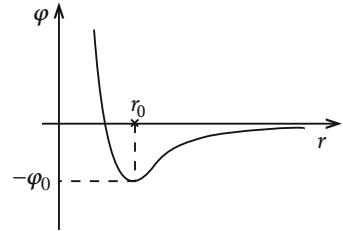
Wir haben in der Einleitung zu diesem Kapitel die van der Waals'sche Dissertationsschrift zum realen Gas (Gas-Flüssigkeit) als die Geburtsstunde der *neuzeitlichen* Theorie der Phasenübergänge bezeichnet. Deswegen sollten wir uns noch ein paar Gedanken über die Einordnung dieser Theorie in den Kontext der Betrachtungen dieses Kapitels machen. Das van der Waals-Modell war bereits Gegenstand ausführlicher Überlegungen in Bd. 4 dieses **Grundkurs: Theoretische Physik**, die wir hier nicht wiederholen wollen. Es geht uns jetzt vielmehr darum, die thermodynamische Äquivalenz des Modells zu der gerade besprochenen Molekularfeldnäherung des Heisenberg-Ferromagneten und damit auch zu der allgemeineren Landau-Theorie aufzudecken. Das Typische der Molekularfeldnäherung besteht darin, die mikroskopischen Teilchenwechselwirkungen zu ersetzen durch ein effektives, unendlich reichweitiges Magnetfeld, in dem sich die lokalisierten Momente dann unabhängig voneinander zu orientieren haben. Dadurch wird das eigentliche Viel-Teilchen- zu einem Ein-Teilchen-Problem und somit lösbar. Wir wollen nun zeigen, dass sich auch die *van der Waals'sche Zustandsgleichung* ((1.14), Bd. 4) aus der Vorstellung eines *Molekularfeldes* ableiten lässt.

Wir denken an ein **reales Gas**, dessen Eigenschaften durch Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen geprägt sind. Ein typisches Wechselwirkungspotential φ , wie zum Beispiel das von Lennard-Jones,

$$\varphi(r) = \varphi_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\},$$

4.3 Klassische Theorien

Abb. 4.23 Paarwechselwirkungspotential als Funktion des Teilchenabstands



besitzt einen abstoßenden „hard core“-Bereich, ein Minimum im anziehenden Teil, um dann doch sehr rasch mit dem Abstand r der Wechselwirkungspartner auf Null abzufallen. In einer groben Näherung soll nun die Gesamtheit **aller** Teilchenwechselwirkungen durch ein mittleres, unendlich reichweitiges Potentialfeld $\bar{\varphi}$ ersetzt werden. Das einzelne Teilchen bewegt sich also in einem homogenen, von allen anderen Teilchen gebildeten mittleren Feld, minus.5mm

$$\bar{\varphi}(r) = \begin{cases} \infty & \text{falls } r < r_0, \\ -\bar{\varphi}_0 & \text{falls } r > r_0, \end{cases} \quad (4.156)$$

wobei natürlich ein „hard core“ zu berücksichtigen bleibt, da sich die *klassischen* Teilchen aufgrund ihres endlichen Volumens nicht beliebig nahe kommen können. Dem „hard core“ entspricht im magnetischen System die Anordnung der Spins auf dem Gitter.

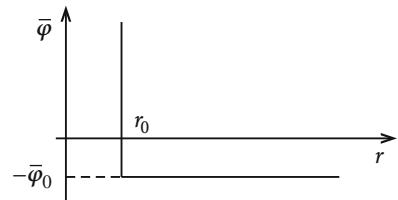
Wenn aber das effektive Feld von allen anderen Teilchen gebildet wird, dann sollte die Konstante $\bar{\varphi}_0$ auch proportional zur Teilchendichte N/V sein:

$$\bar{\varphi}_0 = \frac{a}{N_A^2} \frac{N}{V} = \frac{an^2}{NV}. \quad (4.157)$$

a ist ein unbekannter Koeffizient, N_A die *Avogadro-Zahl* ((1.8), Bd. 4) und $n = N/N_A$ die Zahl der Mole in dem betrachteten Gas. Die klassische Zustandssumme Z_N wird wegen der fehlenden Teilchenwechselwirkungen faktorisieren,

$$Z_N \sim \left\{ \int d^3p \int d^3r \exp \left[-\beta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \bar{\varphi}(r) \right) \right] \right\}^N,$$

Abb. 4.24 Grob vereinfachtes Paarwechselwirkungspotential als Funktion des Teilchenabstands



wobei uns nur der Ortsanteil interessiert, der sich mit (4.156) leicht berechnen lässt:

$$Z_N \sim \left[(V - nb) e^{\beta \bar{\varphi}_0} \right]^N.$$

Hier ist mit

$$V_{\min} = nb$$

die Gesamtheit aller „hard core“-Volumina gemeint. b ist also das **Eigenvolumen** aller Teilchen eines Mols. Wir können nun den Druck des Gases angeben:

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N \right)_T \\ &= N k_B T \frac{1 + (V - nb) \beta \partial \bar{\varphi}_0 / \partial V}{V - nb} = N k_B T \left(\frac{1}{V - nb} - \beta \frac{an^2}{NV^2} \right). \end{aligned}$$

Das ist aber gerade die **van der Waals'sche Zustandsgleichung** ((1.14), Bd. 4):

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = N k_B T = nRT. \quad (4.158)$$

Damit ist gezeigt, dass das van der Waals-Modell in der Tat einer Molekularfeldnäherung entspricht und deshalb den *Klassischen Theorien* zugerechnet werden muss. Die kritischen Exponenten des van der Waals-Gases haben wir als Aufgabe 4.3.8 in Bd. 4 gerechnet. Sie sind mit denen der *Landau-Theorie* (Abschn. 4.3.3) identisch.

4.3.8 Paarkorrelation und Strukturfaktor

Wir wollen in diesem Abschnitt ein weiteres Beispiel für eine *Klassische Theorie*, nämlich die *Ornstein-Zernike-Theorie*, vorbereiten. Sie bezieht sich auf das Gas-Flüssigkeits-System und dabei speziell auf die *Dichtekorrelationsfunktion* $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, auch *Paarkorrelation* genannt, die wir bereits mit (4.10) und (4.96) kennen gelernt haben. Wir wissen also schon, dass sie im Zusammenhang mit kritischen Phänomenen eine ganz entscheidende Rolle spielt:

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \left\langle (n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle)(n(\mathbf{r}') - \langle n(\mathbf{r}') \rangle) \right\rangle \\ &= \langle n(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}') \rangle - n^2. \end{aligned} \quad (4.159)$$

$n(\mathbf{r})$ ist die mikroskopische *Teilchendichte*:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (4.160)$$

4.3 Klassische Theorien

$\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle$ kann als *bedingte Wahrscheinlichkeit* aufgefasst werden, ein Teilchen am Ort \mathbf{r} anzutreffen, wenn mit Sicherheit sich ein anderes bei \mathbf{r}' befindet. Die Paarkorrelation selbst stellt ein Maß für die Korrelation zwischen den Abweichungen der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ von ihrem Mittelwert $\langle n(\mathbf{r}) \rangle$ an den Orten \mathbf{r} und \mathbf{r}' dar. – Wir wollen ein homogenes System voraussetzen:

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = n = \frac{\langle N \rangle}{V}, \quad g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (4.161)$$

Die genaue Gestalt von $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ hängt natürlich vom Typ der Teilchenwechselwirkung ab. Stets gilt jedoch:

$$\begin{aligned} \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle &\xrightarrow[|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty} n^2, \\ g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\xrightarrow[|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty} 0. \end{aligned}$$

Für unendlich große Abstände $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ sind die Ereignisse bei \mathbf{r} und \mathbf{r}' nicht mehr korreliert, d. h. unabhängig voneinander.

Die *Paarkorrelation* lässt sich mit der Kompressibilität κ_T des *fluiden Systems* in Verbindung bringen. Letztere hatten wir in Gleichung (1.200) mit den Teilchenfluktuationen verknüpft können:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^{(0)}} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle}.$$

Dabei ist $\kappa_T^{(0)} = \beta V / \langle N \rangle = 1/p$ die Kompressibilität des idealen Gases. Wir haben diese Formel früher benutzt, um die Äquivalenz der statistischen Beschreibungen (kanonisch-großkanonisch) zu beweisen. Hier interessiert uns ein anderer Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= \int d^3 r \int d^3 r' \langle (n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle)(n(\mathbf{r}') - \langle n(\mathbf{r}') \rangle) \rangle \\ &= \int d^3 r \int d^3 r' g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = V \int d^3 r g(r). \end{aligned}$$

Dies führt zum Analogon des *Fluktuations-Dissipations-Theorem* (4.16) für das fluide System:

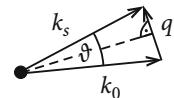
$$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^{(0)}} = \frac{1}{n} \int_V d^3 r g(r). \quad (4.162)$$

Divergierendes κ_T für $T \rightarrow T_C$ ist nur bei divergierender Reichweite der Korrelation denkbar, wie wir uns ja bereits im Zusammenhang mit (4.16) am Beispiel des Ising-Spinsystems klar gemacht hatten.

Die räumliche Fourier-Transformierte der Paarkorrelation ist der **statische Strukturfaktor**:

$$S(\mathbf{q}) = \int d^3 r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} g(r). \quad (4.163)$$

Abb. 4.25 Zur Definition des Streuwinkels bei quasielastischer Streuung



Dieser ist dem Experiment direkt zugänglich, und zwar über die Streuung von Strahlung (Röntgen, Neutronen, Licht) an der Flüssigkeit oder dem Gas. Bezeichnen wir mit \mathbf{k}_0 (\mathbf{k}_s) den Wellenvektor der einfallenden (gestreuten) Strahlung und mit $\hbar \mathbf{q}$ den Impulsübertrag bei **quasielastischer Streuung**,

$$|\mathbf{k}_0| \approx |\mathbf{k}_s| = k ,$$

dann gilt bei einem *Streuwinkel* ϑ :

$$|\mathbf{q}| = 2k \sin \frac{\vartheta}{2} . \quad (4.164)$$

Sei $I(\mathbf{q})$ die Intensität der um \mathbf{q} gestreuten Strahlung und $f_i(\mathbf{q})$ die *Streuamplitude* für die entsprechende Streuung am i -ten Teilchen. Die *Streufähigkeit* ist für die N gleichartigen Teilchen natürlich jeweils dieselbe. Die Streuamplituden können sich also nur um einen Phasenfaktor unterscheiden:

$$f_i(\mathbf{q}) = f_j(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} .$$

Für die *Streuintensität* gilt dann ((9.14), Bd. 5 Teil 2):

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &\sim \left\langle \left| \sum_i f_i(\mathbf{q}) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j} f_i(\mathbf{q}) f_j^*(\mathbf{q}) \right\rangle \\ &= |f_0(\mathbf{q})|^2 \left\langle \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \right\rangle . \end{aligned}$$

Bei fehlenden Teilchenkorrelationen würde gelten:

$$I_0(\mathbf{q}) \sim \langle N \rangle |f_0(\mathbf{q})|^2 .$$

Das Zwischenergebnis

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0(\mathbf{q})} = \frac{1}{\langle N \rangle} \left\langle \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \right\rangle$$

lässt sich weiter umformen:

$$\begin{aligned} \frac{I(\mathbf{q})}{I_0(\mathbf{q})} &= \frac{1}{\langle N \rangle} \int d^3 r \int d^3 r' e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\ &\cdot \left\langle \left(\sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right) \left(\sum_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) \right) \right\rangle = \end{aligned}$$

4.3 Klassische Theorien

$$= \frac{1}{\langle N \rangle} \int d^3r \int d^3r' e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle \\ \stackrel{(4.159)}{=} \frac{1}{n} \int d^3r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} g(r) + n \int d^3r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} .$$

Der zweite Summand betrifft nur die unabgelenkte Strahlung,

$$n \int d^3r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \langle N \rangle \delta(\mathbf{q}) ,$$

und wird deshalb in der Regel weggelassen. Mit (4.163) erkennen wir jetzt den Zusammenhang zwischen Streuintensität und statischem Strukturfaktor:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0(\mathbf{q})} = \frac{1}{n} S(\mathbf{q}) . \quad (4.165)$$

$S(\mathbf{q})$ beschreibt also, wie die Intensität $I(\mathbf{q})$ der um \mathbf{q} gestreuten Strahlung von der Intensität abweicht, die sich bei fehlenden Teilchenkorrelationen ergeben würde. Der Strukturfaktor stellt damit ein Maß für den Einfluss von Teilchenkorrelationen dar.

Kombiniert man (4.165) mit (4.162),

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{I(\mathbf{q})}{I_0(\mathbf{q})} = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^{(0)}} , \quad (4.166)$$

so sieht man, dass die *Kritikalität* der Kompressibilität ein enormes Anwachsen der Streuintensität für kleine Ablenkungen zur Folge hat. Dieses Phänomen ist experimentell als so genannte *kritische Opaleszenz* beobachtbar.

4.3.9 Ornstein-Zernike-Theorie

Das kritische Verhalten der Korrelationsfunktion $g(r)$ soll nun untersucht werden. Nach (4.12) und (4.32) ist zu erwarten:

$$g(r) \sim \frac{\exp(-\frac{r}{\xi(T)})}{r^{d-2+\eta}} .$$

Die Temperaturabhängigkeit der *Korrelationslänge*,

$$\xi(T) \sim \begin{cases} (-\epsilon)^{-v'} , & \text{falls } T \overset{<}{\rightarrow} T_C , \\ \epsilon^{-v} , & \text{falls } T \overset{>}{\rightarrow} T_C , \end{cases}$$

definiert die kritischen Exponenten ν und ν' . Wir sind im folgenden an einer Bestimmung der nur relativ schwer zugänglichen Exponenten ν , ν' und η für das fluide System interessiert. Dazu formen wir die Paarkorrelation noch etwas um:

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle - n^2 = \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_j) \right\rangle - n^2 \\ &= \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \right\rangle + \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_j) \right\rangle - n^2 . \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir die *Selbstkorrelationsfunktion* ($i = j$) herausgezogen. Wir definieren,

$$\Gamma(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{i,j}^{i \neq j} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_j) \right\rangle - 1 , \quad (4.167)$$

und erhalten dann:

$$g(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = n\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + n^2\Gamma(\mathbf{r}-\mathbf{r}') . \quad (4.168)$$

Die Kritikalität von g überträgt sich auf Γ . Für spätere Reihenentwicklungen empfiehlt es sich deshalb, die **direkte Korrelationsfunktion** $D(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ einzuführen:

$$\Gamma(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = D(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + n \int d^3 r'' D(\mathbf{r}-\mathbf{r}'') \Gamma(\mathbf{r}''-\mathbf{r}') . \quad (4.169)$$

Der Grund für die Einführung von D wird klar, wenn man diese so genannte **Ornstein-Zernike-Integralgleichung** mithilfe des Faltungstheorems ((4.188), Bd. 3) fouriertransformiert:

$$\Gamma(\mathbf{q}) = \int d^3 r \Gamma(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = D(\mathbf{q}) + nD(\mathbf{q})\Gamma(\mathbf{q}) .$$

Dies bedeutet:

$$D(\mathbf{q}) = \frac{\Gamma(\mathbf{q})}{1 + n\Gamma(\mathbf{q})} . \quad (4.170)$$

Für $T \rightarrow \infty$ verschwindet die Korrelation Γ ($\Gamma(\mathbf{q}) \rightarrow 0$), sodass $D(\mathbf{q}) \approx \Gamma(\mathbf{q})$ gesetzt werden kann. Für $T \rightarrow T_C$ divergiert Γ ($\Gamma(\mathbf{q}=0) \rightarrow \infty$), aber D bleibt endlich ($D(\mathbf{q}=0) \approx 1/n$). Im Gegensatz zu den anderen Korrelationen wird also D nicht kritisch, sodass man annehmen kann, dass sich diese Funktion für alle Temperaturen, also auch für $T = T_C$, um $q = 0$ in eine Taylor-Reihe entwickeln lässt:

$$D(\mathbf{q}) = D(0) + \sum_{\alpha=1}^{\infty} c_{\alpha} q^{\alpha} . \quad (4.171)$$

4.3 Klassische Theorien

In diese Formulierung geht noch die Annahme ein, dass ein *isotropes System* vorliegt, so dass keine Winkelabhängigkeiten zu berücksichtigen sind. Wegen $D(\mathbf{r}) = D(r)$ und damit

$$\begin{aligned} c_\alpha &= \frac{1}{\alpha!} \left\{ \frac{\partial^\alpha}{\partial q^\alpha} D(\mathbf{q}) \right\}_{\mathbf{q}=0} = \frac{1}{\alpha!} \left\{ \frac{\partial^\alpha}{\partial q^\alpha} 2\pi \int_{-1}^{+1} dx \int_0^\infty dr e^{-iqrx} r^2 D(r) \right\}_{\mathbf{q}=0} \\ &= 2\pi \frac{(-i)^\alpha}{\alpha!} \int_{-1}^{+1} dx x^\alpha \int_0^\infty dr r^{\alpha+2} D(r) \end{aligned}$$

sind alle Koeffizienten c_α mit ungeradem α Null:

$$D(\mathbf{q}) = D(q) = D(0) + \sum_{\alpha=1}^{\infty} c_{2\alpha} q^{2\alpha}.$$

Interessant ist der Bereich kleiner Wellenzahlüberträge. Die **Ornstein-Zernike-Näherung** besteht deshalb darin, die Entwicklung für $D(\mathbf{q})$ nach dem ersten nicht verschwindenden Term abzubrechen:

$$D(\mathbf{q}) \approx D(0) + c_2 q^2. \quad (4.172)$$

Damit berechnen wir den *statischen Strukturfaktor*, für den mit (4.163), (4.168) und (4.170) gilt:

$$S(\mathbf{q}) = n + n^2 \Gamma(\mathbf{q}) = \frac{n}{1 - nD(\mathbf{q})}.$$

Mit der Abkürzung

$$\xi^2 = \frac{-nc_2}{1 - nD(0)} \quad (4.173)$$

und der Ornstein-Zernike-Näherung (4.172) findet man:

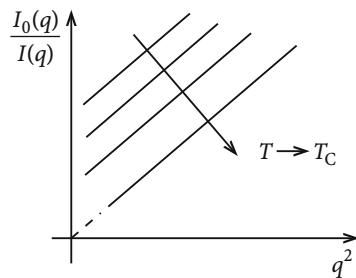
$$S(\mathbf{q}) \approx -\frac{1}{c_2} \frac{1}{\xi^{-2} + q^2} \stackrel{(4.165)}{=} n \frac{I(\mathbf{q})}{I_0(\mathbf{q})}. \quad (4.174)$$

Die gestreute Intensität hat bei $q = 0$ also einen *Lorentz-Peak*, dessen Halbwertsbreite offensichtlich durch ξ^{-1} gegeben ist. Dass die in (4.173) definierte Größe ξ etwas mit der *Korrelationslänge* zu tun hat, erkennt man nach Rücktransformation in den dreidimensionalen ($d = 3$) Ortsraum (Aufgabe 4.3.9):

$$g(r) = -\frac{2\pi^2}{c_2 V} \frac{\exp(-\frac{r}{\xi})}{r}. \quad (4.175)$$

Damit hat die Paarkorrelation in der Ornstein-Zernike-Näherung exakt die Gestalt (4.12). Umgekehrt schreibt man jedem System, dessen Korrelationsfunktion die Struktur (4.175) besitzt, ein **Ornstein-Zernike-Verhalten** zu. Man beachte, dass bei der Transformation

Abb. 4.26 Vorhersage der Ornstein-Zernike-Theorie zur inversen Streuintensität bei Annäherung an den kritischen Punkt



von (4.174) auf (4.175) über alle Wellenzahlen q integriert wird, wodurch die Ornstein-Zernike-Näherung (4.172) etwas fragwürdig wird.

Der Vergleich von (4.175) mit (4.32) legt den kritischen Exponenten η fest ($d = 3$):

$$\eta = 0 . \quad (4.176)$$

Dieses Ergebnis ist genau genommen nicht anders zu erwarten, da der Exponent η letztlich ja gerade die Abweichung vom Ornstein-Zernike-Verhalten charakterisieren soll.

Zur Festlegung der Exponenten ν und ν' benutzen wir (4.174) und (4.166):

$$\xi^2 = -c_2 S(0) = -nc_2 \frac{\kappa_T}{\kappa_T^{(0)}} .$$

ξ^2 wird also auf dieselbe Weise kritisch wie die Kompressibilität, sodass folgerichtig

$$\nu^{(\prime)} = \frac{1}{2} \gamma^{(\prime)} \quad (4.177)$$

sein muss. (4.176) und (4.177) entsprechen den Aussagen (4.116), (4.118) und (4.119) der übergeordneten Landau-Theorie.

Die Korrelationslänge ξ ist experimentell über die gestreute Lichtintensität $I(q)$ beobachtbar. Wegen (4.174) sollte die Auftragung von $I_0(q)/I(q)$ als Funktion von q^2 eine Gerade mit der Steigung $-nc_2(T)$ und einem Achsenabschnitt $-nc_2/\xi^2$ ergeben. Letzterer geht für $T \rightarrow T_C$ gegen Null. – Diese Vorhersagen der Ornstein-Zernike-Theorie werden qualitativ sehr gut vom Experiment bestätigt.

4.3.10 Aufgaben

Aufgabe 4.3.1

Zeigen Sie, dass die innere Energie des van der Waals-Gases von der Form

$$U(T, V) = f(T) - a \frac{n^2}{V}$$

ist, wobei $f(T)$ eine nicht weiter bestimmte Funktion der Temperatur ist. Die Molzahl n und damit auch die Teilchenzahl N seien konstant. Berechnen Sie die Entropie $S(T, V)$ und damit die Umwandlungswärme $\Delta Q = T_0(S_D - S_F)$ beim Phasenübergang!

Aufgabe 4.3.2

Ein ferromagnetischer Festkörper werde durch das Heisenberg-Modell wechselwirkender, lokalisierte Spins S_i im homogenen Magnetfeld $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ beschrieben:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 2\mu_B B \sum_i S_i^z.$$

Es handele sich um Spins vom Betrag $S = \frac{1}{2}$, deren Austauschwechselwirkung auf nächste Nachbarn beschränkt sei:

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \text{falls } i \text{ und } j \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

1. Führen Sie als „Testsystem“ den Paramagneten H^* aus Aufgabe 2.3.9 ein:

$$H^* = -2\mu_B B^* \sum_i S_i^z$$

B^* : „Molekularfeld“ (Variationsparameter!)

Berechnen Sie damit über (2.137)

$$F \leq F^* + \langle H - H^* \rangle^* = \widehat{F}^*$$

eine obere Schranke \widehat{F}^* für die freie Energie F des Spinsystems.

2. Berechnen Sie das „optimale Molekularfeld“ B_0^* als dasjenige Feld B^* , das \widehat{F}^* zur bestmöglichen Approximation für F macht.
3. Definieren Sie mit

$$k_B T_C = \frac{1}{2} z J$$

(z: Zahl der nächsten Nachbarn eines herausgegriffenen Gitterpunktes) die Curie-Temperatur T_C . Zeigen Sie, dass bei T_C ein Phasenübergang auftritt:

$T < T_C$: Ferromagnetismus

$T > T_C$: Paramagnetismus

- Zeigen Sie, dass für $T > T_C$, $B \rightarrow 0^+$ die Suszeptibilität

$$\begin{aligned}\chi(T) &= \frac{\partial}{\partial B} M(T, B) \Big|_{B=0} \\ &= 2\mu_B \frac{\partial}{\partial B} \langle S^z \rangle^* \Big|_{B=0}\end{aligned}$$

($M(T, B)$: Magnetisierung) das Curie-Weiß-Gesetz

$$\chi(T) \sim \frac{1}{T - T_C}$$

erfüllt.

Aufgabe 4.3.3

Berechnen Sie die kritischen Exponenten β , γ , γ' und δ des van der Waals-Gases:

- Zeigen Sie zunächst, dass sich die van der Waals-Zustandsgleichung in den reduzierten Größen

$$p_r = \frac{p}{p_c} - 1 ; \quad V_r = \frac{V}{V_c} - 1 ; \quad \epsilon = \frac{T}{T_c} - 1$$

wie folgt schreiben lässt:

$$p_r (2 + 7V_r + 8V_r^2 + 3V_r^3) = -3V_r^3 + 8\epsilon (1 + 2V_r + V_r^2) .$$

- Wie verhält sich das reduzierte Volumen V_r für $T \xleftarrow{<} T_c$ und $T \xrightarrow{>} T_c$?
- Bestimmen Sie den kritischen Exponenten β .
- Zeigen Sie, dass auf der kritischen Isothermen

$$p_r = -\frac{3}{2} V_r^3 \left(1 - \frac{7}{2} V_r + \dots \right)$$

gilt.

- Bestimmen Sie den kritischen Exponenten δ .
- Leiten Sie über die Kompressibilität κ_T die Werte für die kritischen Exponenten γ und γ' ab. Was kann über die kritischen Amplituden C und C' ausgesagt werden?

Aufgabe 4.3.4

Untersuchen Sie das *kritische Verhalten* des isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

für das van der Waals-Gas.

Aufgabe 4.3.5

Diskutieren Sie das kritische Verhalten des Weiß'schen Ferromagneten.

Dieser befolgt die Zustandsgleichung (1.4.4 Band 4):

$$M = M_0 L \left(m \frac{B_0 + \lambda \mu_0 M}{k_B T} \right)$$

1. Zeigen Sie, dass sich mit den reduzierten Größen

$$\widehat{M} = \frac{M}{M_0}; \quad b = \frac{m B_0}{k_B T}; \quad \epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

(m : magnetisches Moment; $M_0 = \frac{N}{V} m$: Sättigungsmagnetisierung) die Zustandsgleichung wie folgt schreiben lässt:

$$\widehat{M} = L \left(b + \frac{3\widehat{M}}{\epsilon + 1} \right)$$

($L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$; *Langevin-Funktion*).

Es gilt ferner $T_c = \lambda C$ mit

$$C = \mu_0 \frac{N}{V} \frac{m^2}{3k_B}$$

2. Berechnen Sie den kritischen Exponenten β .
3. Welchen Wert hat der kritische Exponent δ ?
4. Leiten Sie die kritischen Exponenten γ, γ' ab und bestimmen Sie das Verhältnis C/C' der kritischen Amplituden.

Aufgabe 4.3.6

Die Landau-Theorie des homogenen Ferromagneten führt zu dem folgenden Ansatz für die freie Energie im kritischen Bereich:

$$F(T, m) = \sum_{n=0}^{\infty} L_{2n}(T) m^{2n}$$

$$L_n(T) = \sum_{j=0}^{\infty} l_{nj} (T - T_C)^j .$$

l_{nj} : Konstante; T_C : Curie-Temperatur

- Bestimmen Sie die Zustandsgleichung

$$B_0 = B_0(T, m) \quad (B_0 = \mu_0 H) . \quad (1)$$

- Berechnen Sie die Suszeptibilität

$$\chi_T = \frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial B_0} \right)_T = \chi_T(T, m) \quad (2)$$

und zeigen Sie, dass aus der experimentell beobachteten Divergenz von χ_T für $T \rightarrow T_C$ notwendig

$$l_{20} = 0 \quad (3)$$

folgen muss.

- Berechnen Sie die kritischen Exponenten

$$\beta, \gamma, \gamma' \quad \text{und} \quad \delta \quad (4)$$

unter der Voraussetzung:

$$l_{40} > 0 ; l_{21} \neq 0 ; l_{02} \neq 0 \quad (5)$$

Kann man $l_{40} > 0$ begründen?

Aufgabe 4.3.7

Die Landau-Theorie des homogenen Ferromagneten führt zu dem folgenden Ansatz für die freie Energie im kritischen Bereich (s. Aufgabe 4.3.6):

$$F(T, m) = \sum_{n=0}^{\infty} L_{2n}(T) m^{2n}$$

$$L_n(T) = \sum_{j=0}^{\infty} l_{nj} (T - T_C)^j$$

l_{nj} : Konstante; T_C : Curie-Temperatur

Berechnen Sie die Wärmekapazität

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H(B_0)}$$

Zeigen Sie, dass diese am Curie-Punkt T_C einen endlichen Sprung $\Delta c_H \neq 0$ macht!
Gilt das auch für c_m ? Was folgt für die kritischen Exponenten α und α' ?

Aufgabe 4.3.8

Betrachten Sie wie in Aufgabe 4.3.6 den homogenen Ferromagneten in der Landau-Formulierung. Eine gewisse Willkür scheint in der Wahl der Entwicklungskoeffizienten l_{nm} zu liegen. $l_{20} = 0$ ist nach Aufgabe 4.3.6 notwendig. Welche Werte ergeben sich für die kritischen Exponenten β , γ , γ' , δ , α , α' , falls zusätzlich

$$l_{40} = 0, \quad l_{60} > 0$$

angenommen wird? Diskutieren Sie insbesondere die thermodynamisch **exakte** Ungleichung: $\gamma(\delta + 1) \geq (2 - \alpha)(\delta - 1)$.

Aufgabe 4.3.9

Zeigen Sie, dass der Ausdruck (4.175) durch Fourier-Transformation aus Gl. (4.174) folgt!

4.4 Ising-Modell

Mit dem Hamilton-Operator (4.138) haben wir das **Heisenberg-Modell** kennen gelernt, von dem man heute weiß, dass es eine recht realistische Beschreibung von Ferro- oder Antiferromagneten liefern kann, deren *spontane* Magnetisierung aus streng **lokalisierten** magnetischen Momenten resultiert (EuO, EuS, EuTe, Gd, ...). Das Heisenberg-Modell lässt weitere Spezialisierungen zu, wenn man das Produkt der Drehimpulsoperatoren $J_i \cdot J_j$ in gewichtete Komponenten zerlegt:

$$J_i \cdot J_j \rightarrow \alpha J_i^x J_j^x + \beta J_i^y J_j^y + \gamma J_i^z J_j^z,$$

$$\begin{aligned}\alpha = \beta = \gamma = 1: & \quad \text{Heisenberg-Modell,} \\ \alpha = \beta = 1; \quad \gamma = 0: & \quad \text{XY-Modell,} \\ \alpha = \beta = 0; \quad \gamma = 1: & \quad \text{Ising-Modell.}\end{aligned}$$

Wir wollen uns in diesem Kapitel mit dem in den vorangegangenen Abschnitten bereits mehrfach erwähnten *Ising-Modell* beschäftigen. Dessen Bedeutung liegt nach wie vor darin begründet, dass es bis heute das einzige halbwegs realistische Modell eines Viel-Teilchen-Systems darstellt, das einen Phasenübergang zeigt und in gewissen Grenzen mathematisch streng behandelt werden kann.

Die Modellvorstellung wurde bereits im Zusammenhang mit Gleichung (4.1) kurz erläutert. An jedem von N Gitterpunkten, die ein d -dimensionales periodisches Gitter ($d = 1, 2, 3$) bilden, befindet sich ein permanentes magnetisches Moment,

$$\mu_i = \mu S_i, \quad S_i = \pm 1 \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (4.178)$$

das nur zwei Einstellmöglichkeiten relativ zu einer ausgezeichneten Richtung einnehmen kann. Das wird durch die *klassische* Spinvariable $S_i = \pm 1$ reguliert. Die lokalisierten Momente wechselwirken miteinander; ansonsten wäre natürlich auch kein Phasenübergang zu erwarten. Die *Kopplungskonstanten* seien, etwas allgemeiner als in (4.1), mit J_{ij}/μ^2 bezeichnet. Die **Hamilton-Funktion des Ising-Modells** lautet dann:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \mu B_0 \sum_i S_i. \quad (4.179)$$

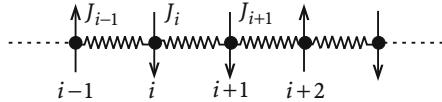
Die magnetische Induktion $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ definiert die z -Richtung, relativ zu der sich die Momente parallel oder antiparallel einstellen.

Die Bedeutung des Ising-Modells beruht nicht zuletzt auf der für Viel-Teilchen-Modelle atypischen Fülle an exakten Resultaten. So lässt sich das eindimensionale ($d = 1$) Modell mit und ohne Feld B_0 exakt durchrechnen (Abschn. 4.4.1, 4.4.2), falls die Wechselwirkungen J_{ij} sich auf nächste Nachbarn beschränken. Das $d = 2$ -Modell ist ebenfalls für Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen mathematisch streng behandelbar (Abschn. 4.4.4), allerdings nur für $B_0 = 0$. Die exakte Lösung für das dreidimensionale ($d = 3$) Ising-System liegt bislang nicht vor. Es gibt jedoch so genannte *Extrapolationsmethoden*, deren Resultate als quasixakt einzustufen sind.

Die Anwendungsmöglichkeiten des Ising-Modells sind recht vielfältiger Natur. Zunächst einmal ist es, der ursprünglichen Zielsetzung entsprechend, ein einfaches **Modell für magnetische Isolatoren**. Die Beschränkung auf die z -Komponente der Spinvektoren ist allerdings nur bei magnetischen Systemen mit stark uniaxialer Symmetrie sinnvoll, bei denen die permanenten Momente auf eine bestimmte Raumrichtung fixiert sind (DyPO_4 ,

4.4 Ising-Modell

Abb. 4.27 Symbolische Darstellung der Ising-Spinkette



$\text{CoCs}_3\text{Cl}, \dots$). Im Bereich des Magnetismus wird das Ising-Modell deshalb heute eher selten eingesetzt. Es hat sich vielmehr zum allgemeinen **Demonstrationsmodell der Statistischen Physik** entwickelt. Als das wohl einfachste mikroskopische Modell, das einen Phasenübergang zweiter Ordnung für $d \geq 2$ vollzieht, steht es im Mittelpunkt vieler Überlegungen und Untersuchungen zur allgemeinen Theorie der *Phasenübergänge und kritischen Phänomene*.

4.4.1 Das eindimensionale Ising-Modell $B_0 = 0$

Wir interessieren uns dafür, ob das $d = 1$ -Ising-Spinsystem einen Phasenübergang aufweist, d. h., ob es eine kritische Temperatur T_C gibt, unterhalb der sich die Spins *spontan* ordnen. Es sei deshalb zunächst kein äußeres Feld aufgeschaltet. Die Wechselwirkung beschränke sich auf unmittelbar benachbarte Spins: $J_{i+1} \rightarrow J_i$.

$$H = - \sum_{i=1}^{N-1} J_i S_i S_{i+1} . \quad (4.180)$$

Mit der Hamilton-Funktion berechnen wir die klassische, kanonische Zustandssumme. Da in dieser H nur in der Form $\exp(-\beta H)$ erscheint, erweist sich die Abkürzung

$$j_i = \frac{J_i}{k_B T} = \beta J_i \quad (4.181)$$

als sinnvoll. Jeder *Ising-Spin* S_i hat zwei Einstellungsmöglichkeiten. Es gibt damit insgesamt 2^N verschiedene Spinanordnungen und dementsprechend 2^N verschiedene Zustände des Systems, über die in der Zustandssumme summiert werden muss:

$$Z_N = Z_N(j_1, j_2, \dots, j_{N-1}) = \sum_{S_1} \sum_{S_2} \cdots \sum_{S_N} \exp \left(\sum_{i=1}^{N-1} j_i S_i S_{i+1} \right) .$$

Wir bestimmen Z_N über eine *Rekursionsformel*, zu deren Ableitung wir die Kette um einen Ising-Spin erweitern:

$$Z_{N+1} = \sum_{S_1} \cdots \sum_{S_N} \exp \left(\sum_{i=1}^{N-1} j_i S_i S_{i+1} \right) \sum_{S_{N+1}} \exp(j_N S_N S_{N+1}) .$$

Der Faktor rechts lässt sich leicht berechnen:

$$\sum_{S_{N+1}}^{\pm 1} \exp(j_N S_N S_{N+1}) = 2 \cosh(j_N S_N) = 2 \cosh(j_N) .$$

Damit haben wir bereits die erwähnte Rekursionsformel gefunden,

$$Z_{N+1} = 2 Z_N \cosh(j_N) ,$$

aus der sich

$$Z_{N+1} = Z_1 2^N \prod_{i=1}^N \cosh(j_i)$$

ableitet, wenn mit Z_1 die Zustandssumme des Einzelspins gemeint ist. Letzterer besitzt zwei Eigenzustände ($|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$), jeweils zur Energie Null, da der Einzelspin keine Wechselwirkungsmöglichkeiten besitzt:

$$Z_1 = \sum_{S_1} e^0 = 2 . \quad (4.182)$$

Damit ist die Zustandssumme des N -Spin-Ising-Systems auf dem eindimensionalen Gitter bestimmt:

$$Z_N(T) = 2^N \prod_{i=1}^{N-1} \cosh(\beta J_i) . \quad (4.183)$$

Diese vereinfacht sich noch für den üblichen Spezialfall $J_i \equiv J \forall i$ zu:

$$Z_N(T) = 2^N \cosh^{N-1}(\beta J) . \quad (4.184)$$

Mithilfe der Zustandssumme berechnen wir im nächsten Schritt die *Spinkorrelationsfunktion* (4.11):

$$\begin{aligned} \langle S_i S_{i+j} \rangle &= \frac{1}{Z_N} \sum_{\{S_i\}} (S_i S_{i+j}) \exp \left[\sum_{m=1}^{N-1} j_m S_m S_{m+1} \right] \\ &= \frac{1}{Z_N} \sum_{\{S_i\}} (S_i S_{i+1}) \underbrace{(S_{i+1} S_{i+2})}_{+1} \cdots \underbrace{(S_{i+j-1} S_{i+j})}_{+1} \exp[\dots] \\ &= \frac{1}{Z_N} \left(\frac{\partial}{\partial j_i} \frac{\partial}{\partial j_{i+1}} \cdots \frac{\partial}{\partial j_{i+j-1}} \right) Z_N \\ &= \frac{\cosh j_1 \cdots \sinh j_i \cdots \sinh j_{i+j-1} \cdots \cosh j_{N-1}}{\cosh j_1 \cdots \cosh j_i \cdots \cosh j_{i+j-1} \cdots \cosh j_{N-1}} . \end{aligned}$$

Für $\langle S_i S_{i+j} \rangle$ haben wir damit gefunden:

$$\langle S_i S_{i+j} \rangle = \prod_{k=1}^j \tanh(\beta J_{i+k-1}) . \quad (4.185)$$

4.4 Ising-Modell

Abb. 4.28 Spontane Magnetisierung der linearen Ising-Kette



Trotz der extrem kurzreichweiten Wechselwirkung (nächste Nachbarn!) ergeben sich dennoch langreichweite Korrelationen zwischen den Ising-Spins. Für den üblichen Spezialfall $J_i \equiv J \forall i$ wird die Spinkorrelation unabhängig von i und hängt dann nur noch vom Abstand j zwischen den beiden Spins ab:

$$\langle S_i S_{i+j} \rangle \equiv \tanh^j(\beta J) . \quad (4.186)$$

Wir sind nun in der Lage, die **spontane Magnetisierung** der Ising-Kette auszurechnen und damit die Möglichkeit eines Phasenübergangs zu untersuchen. Bei *homogenen Wechselwirkungen* $J_i = J \forall i$ ist der Mittelwert $\langle S_i \rangle \equiv \langle S \rangle$ für alle i gleich, möglicherweise bis auf die Endpunkte der Kette. Die spontane Magnetisierung,

$$M_S(T) = \mu \langle S \rangle ,$$

verschaffen wir uns durch die Tatsache, dass im unendlich großen System

$$\langle S_i S_{i+j} \rangle \xrightarrow{j \rightarrow \infty} \langle S_i \rangle \langle S_{i+j} \rangle = \langle S \rangle^2$$

gelten muss:

$$M_S^2(T) = \mu^2 \lim_{j \rightarrow \infty} \langle S_i S_{i+j} \rangle . \quad (4.187)$$

Da stets $|\tanh x| < 1$ für $x \neq \pm\infty$ gilt, folgt nach Einsetzen von (4.186) in (4.187):

$$M_S(T) = \begin{cases} 0 & \text{für } T > 0 , \\ \mu & \text{für } T = 0 . \end{cases} \quad (4.188)$$

Bei endlicher Temperatur ist im eindimensionalen Ising-System keine spontane Magnetisierung möglich. Es gibt demnach keinen Phasenübergang!

4.4.2 Transfer-Matrix-Methode

Es soll nun das eindimensionale Ising-Modell im äußerem Magnetfeld ($B_0 \neq 0$) untersucht werden. Zur Berechnung der Zustandssumme benutzen wir die *Transfer-Matrix-Methode*,

die Onsager 1944 zur Lösung des zweidimensionalen Ising-Modells eingeführt hat. Da wir letzteres in Abschn. 4.4.4 mithilfe einer graphischen Methode untersuchen wollen, soll die Transfer-Matrix-Methode hier am eindimensionalen Modell demonstriert werden. Wir beschränken uns wiederum auf Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen, die zudem von vornherein für alle Spelpaare gleich sein sollen:

$$\begin{aligned}\beta H &= -j \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - b \sum_{i=1}^N S_i \\ j &= \beta J; \quad b = \beta \mu B_0.\end{aligned}\tag{4.189}$$

Wir benutzen nun *periodische Randbedingungen*, indem wir die lineare Spinkette zu einem Ring schließen:

$$S_{N+1} = S_1.$$

Wir haben uns bereits früher klar gemacht, dass solche speziellen Randbedingungen im *thermodynamischen Limes* $N \rightarrow \infty$ (s. Abschn. 4.5) keine Einschränkung bedeuten, für das endliche System aber natürlich schon gewisse Auswirkungen haben können.

Zur Berechnung der kanonischen Zustandssumme führen wir nun die **Transferfunktion** ein:

$$T_{i,i+1} = \exp \left[j S_i S_{i+1} + \frac{1}{2} b (S_i + S_{i+1}) \right].\tag{4.190}$$

Wegen der vereinbarten periodischen Randbedingungen lässt sich mit dieser schreiben:

$$e^{-\beta H} = T_{1,2} T_{2,3} \cdots T_{N,1}.$$

Offensichtlich gibt es für $T_{i,i+1}$ vier verschiedene Spinkombinationen ($S_i = \pm 1$, $S_{i+1} = \pm 1$), über die sich die Elemente der **Transfermatrix** berechnen:

$$\widehat{T} \equiv \begin{pmatrix} e^{j+b} & e^{-j} \\ e^{-j} & e^{j-b} \end{pmatrix}.\tag{4.191}$$

Mit den Spinzuständen,

$$|S_i = +1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |S_i = -1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

ergibt sich der Zusammenhang,

$$\langle S_i | \widehat{T} | S_{i+1} \rangle = T_{i,i+1},\tag{4.192}$$

4.4 Ising-Modell

der uns hilft, die Zustandssumme zu formulieren:

$$\begin{aligned} Z_N(T, B_0) &= \sum_{S_1} \sum_{S_2} \cdots \sum_{S_N} T_{1,2} T_{2,3} \cdots T_{N,1} \\ &= \sum_{S_1} \cdots \sum_{S_N} \langle S_1 | \hat{T} | S_2 \rangle \langle S_2 | \hat{T} | S_3 \rangle \cdots \langle S_N | \hat{T} | S_1 \rangle \\ &= \sum_{S_1} \langle S_1 | \hat{T}^N | S_1 \rangle = \text{Sp } \hat{T}^N. \end{aligned}$$

Hier wurde die Vollständigkeit der Spinzustände ausgenutzt. Die *Spur* ist unabhängig von der zur Darstellung der Matrix benutzten Basis. In ihrer *Eigenbasis* ist \hat{T} diagonal:

$$Z_N(T, B_0) = \text{Sp } \hat{T}^N = E_+^N + E_-^N. \quad (4.193)$$

E_+ und E_- sind die beiden Eigenwerte der 2×2 -Matrix (4.191), die sich aus

$$\det |\hat{T} - E\mathbf{1}| \stackrel{!}{=} 0$$

bestimmen:

$$E_{\pm} = e^{j} \left[\cosh b \pm \sqrt{\cosh^2 b - 2e^{-2j} \sinh(2j)} \right]. \quad (4.194)$$

Wegen $E_+ > E_-$ spielt für das asymptotisch große System (thermodynamischer Limes) nur E_+ eine Rolle:

$$Z_N(T, B_0) = E_+^N \left[1 + \left(\frac{E_-}{E_+} \right)^N \right] \xrightarrow[N \gg 1]{} E_+^N. \quad (4.195)$$

Bei abgeschaltetem Feld ($B_0 = 0$) vereinfachen sich die Eigenwerte E_{\pm} zu

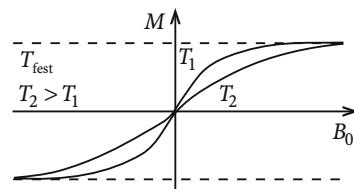
$$E_{\pm} \xrightarrow[B_0=0]{} e^{j} \left[1 \pm \sqrt{1 - e^{-2j}(e^{2j} - e^{-2j})} \right] = e^{j} \pm e^{-j}.$$

Dies bedeutet für die Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_N(T, 0) &= 2^N \cosh^N(\beta J) [1 + \tanh^N(\beta J)] \\ &\xrightarrow[N \gg 1]{} 2^N \cosh^N(\beta J) \quad (T \neq 0). \end{aligned} \quad (4.196)$$

Der Vergleich mit (4.184) bestätigt die Äquivalenz der Resultate für den Ring und die offene Kette im Fall des asymptotisch großen Systems. Bei endlicher Anzahl von Spins machen sich die speziellen Randbedingungen jedoch durchaus bemerkbar.

Abb. 4.29 Isothermen des paramagnetischen $d = 1$ -Ising-Modells



4.4.3 Thermodynamik des $d = 1$ -Ising-Modells

Wir wollen zunächst die **thermische Zustandsgleichung** des eindimensionalen *Ising-Magneten* ableiten. Das geschieht über das magnetische Moment bzw. die Magnetisierung:

$$M(T, B_0) = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{S\}} \left(\mu \sum_i S_i \right) e^{-\beta H} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial B_0} \ln Z_N(T, B_0) \right)_T .$$

Mit (4.195) folgt:

$$M(T, B_0) = \frac{N}{\beta} \frac{1}{E_+} \frac{\partial E_+}{\partial B_0} .$$

Das ist leicht ausgewertet:

$$M(T, B_0) = N \mu \frac{\sinh(\beta \mu B_0)}{\sqrt{\cosh^2(\beta \mu B_0) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}} . \quad (4.197)$$

Für alle endlichen Temperaturen verschwindet das Moment (die Magnetisierung) beim *Abschalten* des Feldes ($B_0 = 0$). Wie bereits in (4.188) festgestellt, gibt es keine *spontane* Magnetisierung. Das $d = 1$ -Ising-Modell ist für alle $T \neq 0$ paramagnetisch. – Für sehr große Felder B_0 geht die Magnetisierung in die *Sättigung*:

$$M(T, B_0) \approx N \mu \tanh(\beta \mu B_0) \rightarrow N \mu .$$

Die M - B_0 -Isothermen ähneln sehr stark denen des idealen $S = 1/2$ -Paramagneten aus Abschn. 4.3.5.

Die **freie Energie** F des feldfreien ($B_0 = 0$), eindimensionalen Ising-Modells lässt sich direkt an (4.196) ablesen:

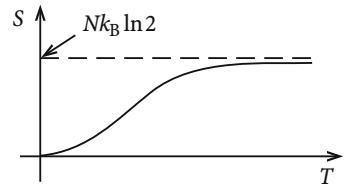
$$F(T) = -k_B T \ln Z_N(T, 0) = -N k_B T \ln [2 \cosh(\beta J)] . \quad (4.198)$$

Mit ihr berechnen wir die **Entropie** S :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \{ \ln [2 \cosh(\beta J)] - \beta J \tanh(\beta J) \} . \quad (4.199)$$

4.4 Ising-Modell

Abb. 4.30 Temperaturverlauf der Entropie des $d = 1$ -Ising-Modells



Sie erfüllt den Dritten Hauptsatz:

$$S \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} Nk_B \{\beta J - \beta J\} = 0 .$$

Für sehr hohe Temperaturen ergibt sich eine thermische Äquivalenz aller 2^N Spinzustände. Dies bedeutet:

$$S \xrightarrow[T \rightarrow \infty]{} k_B \ln 2^N = Nk_B \ln 2 .$$

Aus der Entropie leiten wir die **Wärmekapazität** ab:

$$C_{B_0=0} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B_0=0} = Nk_B \frac{\beta^2 J^2}{\cosh^2(\beta J)} . \quad (4.200)$$

$C_{B_0=0} \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der Dritte Hauptsatz erfüllt ist.

Zur Berechnung der isothermen Suszeptibilität χ_T gehen wir zweckmäßig vom *Fluktuations-Dissipations-Theorem* (4.16) aus, das wir dort ja speziell für das Ising-Spinsystem hergeleitet haben:

$$\begin{aligned} \chi_T(B_0 = 0) &= \beta \mu^2 \frac{\mu_0}{V} \sum_{i,j} (\langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle) \\ &\stackrel{(4.186)}{=} \beta \mu^2 \mu_0 \frac{N}{V} \sum_j \tanh^j(\beta J) . \end{aligned}$$

Wegen $B_0 = 0$ verschwinden die Erwartungswerte $\langle S_i \rangle$ und $\langle S_j \rangle$. Die verbleibende Summe ist gerade die *geometrische Reihe*:

$$\chi_T(B_0 = 0) = \frac{N}{V} \frac{\beta \mu^2 \mu_0}{1 - \tanh(\beta J)} . \quad (4.201)$$

Abb. 4.31 Temperaturverlauf der Nullfeld-Wärmekapazität des $d = 1$ -Ising-Modells

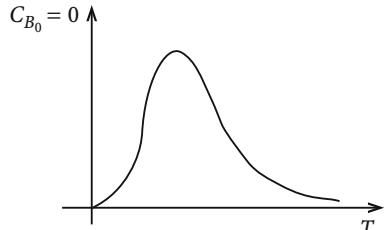
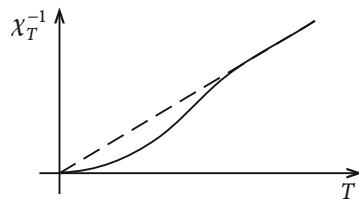


Abb. 4.32 Temperaturverlauf der inversen isothermen Suszeptibilität des $d = 1$ -Ising-Modells



Die Suszeptibilität erfüllt für hohe Temperaturen das *Curie-Gesetz* (4.137) des Paramagneten und divergiert für $T \rightarrow 0$.

4.4.4 Zustandssumme des zweidimensionalen Ising-Modells

Die Auswertung des $d = 2$ -Modells gestaltet sich ungleich schwieriger als die des eindimensionalen Systems. Da es sich aber um eine für die Theorie der Phasenübergänge typische Problemstellung handelt, wollen wir die Ableitungen sehr detailliert durchführen. Wir folgen dabei einer Methode, die von M. L. Glasser (Am. J. Phys. **38**, 1033 (1970)) vorgeschlagen wurde.

Ausgangspunkt ist wiederum die Hamilton-Funktion (4.179), wobei allerdings nur isotrope *Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen* berücksichtigt werden sollen. Ein äußeres Feld sei **nicht** aufgeschaltet ($B_0 = 0$):

$$H = -J \sum_{(i,j)} S_i S_j . \quad (4.202)$$

Die Rechnung wird zunächst für ein **endliches** System von N Ising-Spins auf einem quadratischen Gitter durchgeführt. Der Übergang in den *thermodynamischen Limes* wird erst am Ende der Rechnung vollzogen. Summiert wird in (4.202) über alle Paare (i,j) von nächsten Nachbarn auf dem Gitter. Ziel ist die Berechnung der **kanonischen Zustandssumme**:

$$Z_N(T) = \sum_{\{S_i\}} \exp(-\beta H) . \quad (4.203)$$

Die Summation erfasst alle 2^N Spinkonfigurationen.

Wir beginnen mit einer passenden **Hochtemperaturrentwicklung** der Zustandssumme. Die Spinvariable S_i kann nur die Werte $+1$ oder -1 annehmen. Deswegen gilt für beliebige $n \in \mathbf{Z}$:

$$(S_i S_j)^{2n} = 1 ; \quad (S_i S_j)^{2n+1} = S_i S_j .$$

Benutzt man dies in der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion, so folgt unmittelbar:

$$e^{\beta J S_i S_j} = \cosh(\beta J) + (S_i S_j) \sinh(\beta J) = \cosh(\beta J) [1 + \nu(S_i S_j)] .$$

4.4 Ising-Modell

Abb. 4.33 Zweidimensionales Ising-Spin-Gitter mit isotroper Spin-Kopplung

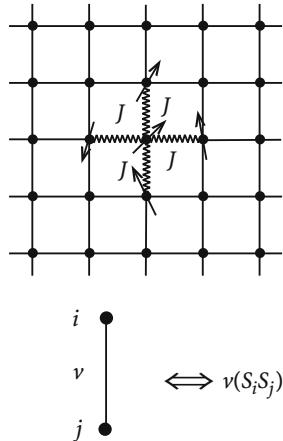


Abb. 4.34 Elementarer Baustein der Diagrammentwicklung für die kanonische Zustandssumme des $d = 2$ -Ising-Modells

Mit ν haben wir eine für Hochtemperaturrentwicklungen günstige Variable eingeführt:

$$\nu = \tanh(\beta J) . \quad (4.204)$$

Im quadratischen Gitter hat jeder Ising-Spin vier nächste Nachbarn. Lässt man Randeffekte außer Acht, da später ohnehin zum unendlich großen System übergegangen wird, dann werden $2N$ verschiedene Paare nächster Nachbarn gezählt. Damit lässt sich unschwer das folgende erste Zwischenergebnis für die kanonische Zustandssumme nachvollziehen:

$$\begin{aligned} Z_N(T) &= \sum_{\{S_i\}} \prod_{(i,j)} e^{\beta JS_i S_j} \\ &= \cosh^{2N}(\beta J) \sum_{\{S_i\}} \left[1 + \nu \sum_{v=1}^{2N} S_{i_v} S_{j_v} \right. \\ &\quad \left. + \nu^2 \sum_{\substack{v,\mu=1 \\ v \neq \mu}}^{2N} (S_{i_v} S_{j_v})(S_{i_\mu} S_{j_\mu}) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (4.205)$$

Im nächsten Schritt werden die Spinprodukte graphisch durch **Diagramme** dargestellt. Die *Wechselwirkung* ν entspricht einer durchgezogenen Linie zwischen den zugehörigen Gitterpunkten:

Jede Linie trägt den Faktor ν und verbindet zwei nächste Nachbarn. Die Punkte heißen **Vertizes**. Jedem Vertex lässt sich eine **Ordnung** zuschreiben, definiert als die Zahl der an ihn gekoppelten Wechselwirkungslinien. Demnach gibt es die Ordnungen 1 bis 4.

In einem typischen Spinprodukt aus (4.205),

$$\sum_{\{S_i\}} (S_{i_1} S_{j_1}) \dots (S_{i_l} S_{j_l}),$$

Abb. 4.35 Typische Spinprodukte in der Diagrammentwicklung für die kanonische Zustandssumme des $d = 2$ -Ising-Modells

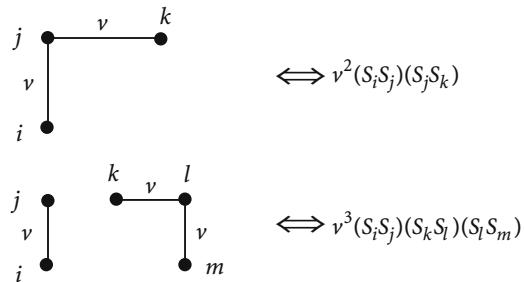
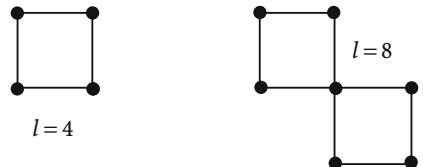


Abb. 4.36 Beispiele von Diagrammen, die einen Beitrag zur kanonischen Zustandssumme des $d = 2$ -Ising-Modells liefern



wird über alle 2^N Spinkonfigurationen summiert. Kommt nur ein Spin S_i^* in dem Produkt mit ungerader Potenz (1 oder 3) vor, so verschwindet der gesamte Ausdruck, da es dann zu jedem Summanden in $\{S_i\}$ einen anderen gibt, der sich von jenem nur dadurch unterscheidet, dass $S_i^* = \pm 1$ durch $-S_i^*$ zu ersetzen ist. Diese Terme kompensieren sich somit. Wenn aber alle Spins in dem obigen Produkt geradzahlig häufig (zwei- oder viermal) erscheinen, so liefert das gesamte Produkt den Wert +1 und nach Summation über alle Spinkonfigurationen den Beitrag 2^N . Damit lässt sich aber offenbar anstelle von (4.205) schreiben:

$$Z_N(T) = 2^N \cosh^{2N}(\beta J) \sum_{l=0}^{\infty} g_l v^l. \quad (4.206)$$

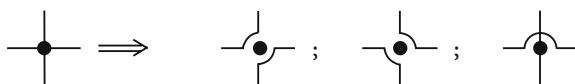
Dabei ist g_l die Zahl der Diagramme aus l Linien mit ausschließlich geraden Vertizes ($g_0 \equiv 1$). Nur geschlossene Linienzüge besitzen lauter gerade Vertizes. Damit ist $l = 4$ die niedrigste, von Null verschiedene Potenz von v in (4.206).

Die verbleibende Aufgabe besteht darin, g_l festzulegen. Dazu führen wir zunächst zwei neue Begriffe ein:

Knoten: Vertex vierter Ordnung.



Schlaufe: geschlossener Linienzug **ohne** Knoten. Um später Mehrdeutigkeiten zu vermeiden, vereinbaren wir eine Vorschrift zur **Auflösung von Knoten**:



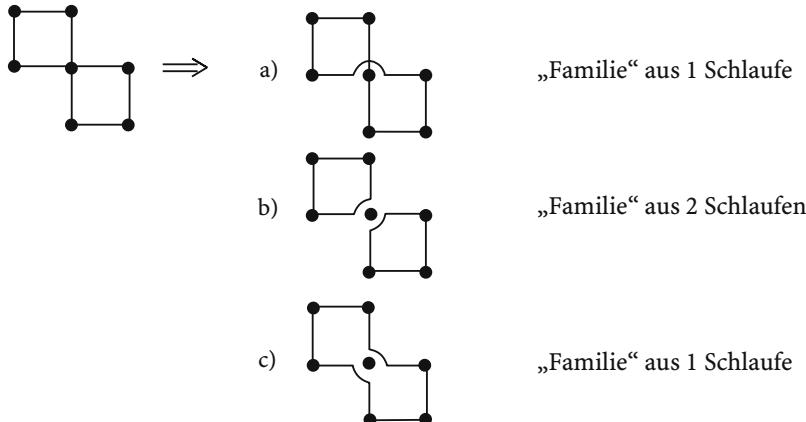


Abb. 4.37 Zur Definition einer „Familie von Schlaufen“

Wie skizziert wird jeder Knoten auf drei Arten *aufgelöst*. Die dritte Variante werden wir **Selbstüberschneidung** (SÜ) nennen. Jedes Diagramm mit k Knoten zerfällt durch diese Vorschrift in 3^k **Familien von Schlaufen**. Wir geben in Abb. 4.37 ein Beispiel für $k = 1$ an.

Das Auflösen der Knoten führt natürlich zu einer starken Vervielfachung der Diagramme, was durch Einführung von Gewichtsfaktoren η für *Schlaufen* bzw. *Familien* wieder wettgemacht wird:

$$\begin{aligned}\eta(\text{Schlaufe}) &= (-1)^{\text{Anzahl der SÜ}}, \\ \eta(\text{Familie}) &= (-1)^{\text{Anzahl der SÜ in der Familie}}.\end{aligned}$$

Im skizzierten Beispiel in Abb. 4.37 ist $\eta(a) = -1$, $\eta(b) = +1$, $\eta(c) = +1$. Die Summe der η 's ist also gleich 1! Das lässt sich verallgemeinern:

$g_l = \text{Summe der Gewichte aller Familien von Schlaufen aus insgesamt } l \text{ Linien.}$

Das macht man sich wie folgt klar:

1. Ein Diagramm **ohne** Knoten besteht aus einer einzelnen Schlaufe oder einer Familie von Schlaufen ohne SÜ, wird also mit Gewicht $\eta = (-1)^0 = +1$ gezählt.
2. Bei einem Diagramm mit k Knoten haben wir $\binom{k}{j}$ Möglichkeiten, davon j auszuwählen, die nach der Auflösung eine SÜ haben sollen. Für jeden der $(k-j)$ Knoten, die nach der Auflösung ohne SÜ sind, gibt es zwei Möglichkeiten. Damit gibt es insgesamt $2^{k-j} \binom{k}{j}$ Möglichkeiten, um aus einem Diagramm mit k Knoten eine Schlaufenfamilie mit j Selbstüberschneidungen zu konstruieren. Jede dieser Familien trägt dazu das

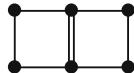


Abb. 4.38 Doppelbelegungen von Linien in der Diagrammentwicklung für die kanonische Zustandssumme des $d = 2$ -Ising-Modells

Gewicht $(-1)^j$. – Das Gesamtgewicht aller aus einem Diagramm mit k Knoten konstruierbaren Familien von Schlaufen beträgt dann:

$$\sum_{j=0}^k \binom{k}{j} 2^{k-j} (-1)^j = (2-1)^k = 1.$$

Nach Auflösung der Knoten gemäß obiger Vorschrift hat sich zwar die Anzahl der Diagramme vervielfacht. Die Gewichtsfaktoren sorgen aber dafür, dass alle aus einem gegebenen Diagramm entstehenden Familien von Schlaufen das Gesamtgewicht +1 liefern. Die Größe g_l , die zu (4.206) als die Zahl der Diagramme aus l Linien mit ausschließlich geraden Vertizes eingeführt wurde, kann also in der Tat auch als Summe der Gewichte aller Schlaufenfamilien aus l Linien aufgefasst werden.

Wir definieren im nächsten Schritt:

- D_l = Summe der Gewichte aller Schlaufen aus l Linien.

Da jede Familie sich aus einer oder mehreren Schlaufen zusammensetzt, lässt sich g_l durch D_l ausdrücken:

$$g_l = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{l_1, \dots, l_n \\ \sum l_i = l}} D_{l_1} D_{l_2} \cdots D_{l_n}; \quad l \neq 0 \quad (4.207)$$

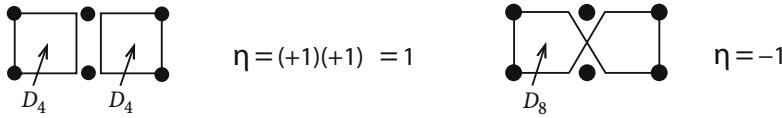
($g_0 = 1$). Das Produkt $D_{l_1} D_{l_2} \cdots D_{l_n}$ erfasst alle möglichen Zerlegungen einer Familie aus l Linien in Schlaufen, wobei natürlich die Nebenbedingung $\sum l_i = l$ erfüllt sein muss. Summanden in (4.207), die sich nur durch die Reihenfolge der Faktoren (D_{l_i}) unterscheiden, beschreiben dieselbe Familie, dürfen also eigentlich auch nur einmal gezählt werden. Dies reguliert der Faktor $(1/n!)$. Die Summation über n in (4.207) kann formal bis Unendlich laufen, da für $l_i < 4$ $D_{l_i} = 0$ wird, weil es keine Schlaufen aus weniger als vier Linien gibt.

Es bleibt jedoch noch ein Problem im Zusammenhang mit der Darstellung (4.207) zu klären. Da die l_i -Summationen völlig unabhängig voneinander, zumindest bis auf die Nebenbedingung $\sum l_i = l$, durchzuführen sind, werden auch *Doppelbelegungen* einzelner Linien auftreten. Diese gehören zu nichtexistenten Schlaufen auf dem quadratischen Gitter, kommen also in der Ausgangsgleichung (4.205) gar nicht vor. Wir müssen sie deshalb so gewichten, dass sie keinen Beitrag liefern. Sie aus (4.207) herauszunehmen, wäre zu kompliziert. Wir vereinbaren, eine *Doppelbelegung* wie skizziert aufzulösen, d. h. zweifach zu zählen:

4.4 Ising-Modell



Bei der zweiten Version wird eine *Selbstüberschneidung* produziert, bei der ersten dagegen nicht. Die Gewichte der beiden Diagrammtypen heben sich also gerade auf. Wir können deshalb *Doppelbelegungen* in (4.207) formal mitzählen. So entstehen zum Beispiel aus dem obigen verbotenen Diagramm die folgenden Beiträge:



Mit dieser Vorschrift kann nun (4.207) benutzt werden, um ein weiteres Zwischenergebnis für die kanonische Zustandssumme anzugeben. Wir benötigen in (4.206):

$$g_l v^l \stackrel{(4.207)}{=} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{l_1, \dots, l_n \\ \sum l_i = l}} (D_{l_1} v^{l_1}) \cdots (D_{l_n} v^{l_n}) \quad (l \neq 0).$$

Wenn wir diesen Ausdruck über alle l von 1 bis ∞ summieren, dann werden sämtliche l_i -Summationen unabhängig voneinander. Die Nebenbedingung $\sum l_i = l$ wird bedeutungslos:

$$\sum_{l=0}^{\infty} g_l v^l = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\sum_{l^*=1}^{\infty} D_{l^*} v^{l^*} \right]^n = \exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} D_l v^l \right].$$

Wir können nun (4.206) ersetzen durch das neue Zwischenergebnis:

$$Z_N(T) = 2^N \cosh^{2N}(\beta J) \exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} D_l v^l \right]. \quad (4.208)$$

Es bleibt also, mit D_l das Gewicht aller Schlaufen aufzusummieren, die man aus l Linien bilden kann.

Die verbleibende Aufgabe besteht in der Abzählung der Selbstüberschneidungen innerhalb einer Schlaufe. Dies lässt sich in eleganter Weise durch Einführung **gerichteter Wege** bewerkstelligen. Dazu stellen wir das zweidimensionale Ising-Gitter in der komplexen Zahlebene,

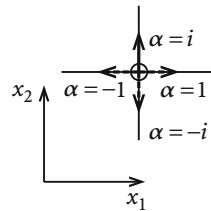
$$z = x_1 + i x_2 ,$$

mit ganzzahligen Real- und Imaginärteilen für die einzelnen Gitterpunkte dar.

Ein **Einzelschritt** $p = (z, \alpha)$ ist definiert durch seinen Ausgangspunkt z und seine

$$\text{Richtung } \alpha = 1, i, -1, -i ,$$

Abb. 4.39 Einführung „gerichteter Wege“ in der Diagrammentwicklung für die kanonische Zustandssumme des $d = 2$ -Ising-Modells



sodass $z + \alpha$ den Endpunkt darstellt. Ein *Weg von z nach z' in m Schritten* ist eine Folge von m Einzelschritten,

$$p_0 = (z_0, \alpha_0), p_1, p_2, \dots, p_{m-1} = (z_{m-1}, \alpha_{m-1}),$$

mit

$$z_0 = z; \quad z_{i+1} = z_i + \alpha_i; \quad z_m = z'.$$

Um Umkehrpunkte zu vermeiden, fordern wir schließlich noch:

$$\alpha_{i+1} \neq -\alpha_i.$$

Zur Festlegung von D_l benötigen wir das *Gewicht* einer Schlaufe. Dieses werden wir in Verbindung bringen können mit dem folgenden **Gewicht des Weges**:

$$\eta(\text{Weg}) = \exp\left[\frac{i}{2}\left(\arg \frac{\alpha_1}{\alpha_0} + \dots + \arg \frac{\alpha_m}{\alpha_{m-1}}\right)\right]. \quad (4.209)$$

Wegen $\alpha_{i+1}/\alpha_i = 1, \pm i$ kann

$$\arg \frac{\alpha_{i+1}}{\alpha_i} = 0, \pm \frac{\pi}{2}$$

sein. Es handelt sich dabei um die Richtungsänderung zwischen dem i -ten und $(i+1)$ -ten *Einzelschritt*. $\arg(\alpha_{i+1}/\alpha_i) = \pm\pi$ scheidet aus, da direkte Umkehrschrifte ausgeschlossen sein sollen.

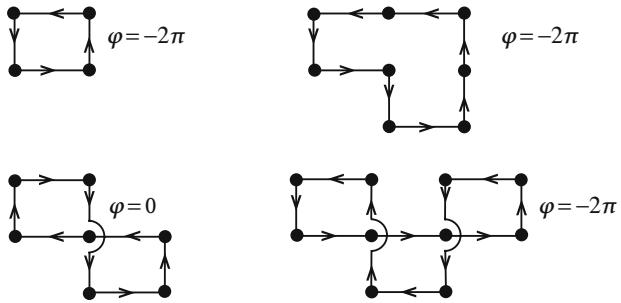
Wir führen nun die Matrix M_m ein, deren Elemente wie folgt definiert sind:

$$\langle p | M_m | p' \rangle = \begin{aligned} &\text{Summe der Gewichte aller Wege von } p \text{ nach } p' \\ &\text{in } m \text{ Einzelschritten.} \end{aligned}$$

Das Matrixelement soll Null sein, falls p' von p aus nicht in m Schritten erreichbar ist. Für $m = m_1 + m_2$ gilt natürlich auch:

$$\begin{aligned} \langle p | M_m | p' \rangle &= \sum_{p''} \langle p | M_{m_1} | p'' \rangle \langle p'' | M_{m_2} | p' \rangle \\ &\iff M_m = M_{m_1} M_{m_2}. \end{aligned}$$

4.4 Ising-Modell

Abb. 4.40 Beispiele für die Auswertung gerichteter Wege

Die Zerlegung lässt sich fortsetzen:

$$M_m = M_1^m .$$

Da es bei N Gitterplätzen und vier Möglichkeiten für α (Randeffekte außer Acht gelassen) $4N$ verschiedene Einzelschritte p gibt, ist M_1 eine $4N \times 4N$ -Matrix, allerdings mit einer Menge Nullen, und zwar für die p, p' , die nicht in einem Einzelschritt überbrückbar sind.

Die Matrix M_l hat einen direkten Bezug zu der uns eigentlich interessierenden Größe D_l :

$$D_l = -\frac{1}{2l} \sum_p \langle p | M_l | p \rangle = -\frac{1}{2l} \text{Sp } M_1^l . \quad (4.210)$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung sieht man wie folgt ein: Zunächst einmal bezieht sich D_l auf *Schläufen*, d. h. auf geschlossene Wege, sodass nur die Diagonalelemente $p = p'$ eine Rolle spielen. In der Summe über p kann jeder der l Schlaufenpunkte Anfangspunkt sein. Ferner lässt sich die Schlaufe in zwei Richtungen durchlaufen. Diese Mehrdeutigkeit wird durch den Faktor $1/2l$ korrigiert. Nun ist außerdem bei einem geschlossenen Weg der gesamte Drehwinkel stets ein ganzzahliges Vielfaches von 2π . Dies bedeutet auf jeden Fall

$$\eta(\text{Weg}) = \pm 1 .$$

Diese Aussage kann man aber noch etwas genauer fassen. Bei keiner oder bei einer geraden Anzahl von *Selbstüberschneidungen* ist der Drehwinkel $\pm 2\pi$, bei einer ungeraden Anzahl ist er Null. Zur Erläuterung mögen die in Abb. 4.40 skizzierten Beispiele dienen (φ : gesamter Drehwinkel).

Gemäß (4.209) ist demnach

$$\eta(\text{Weg}) = -\eta(\text{Schlaufe}) ,$$

womit sich das Minuszeichen in (4.210) erklärt. Wenn die Eigenwerte m_1, m_2, \dots, m_{4N} der Matrix M_1 bekannt sind, dann lässt sich schreiben:

$$\text{Sp } M_1^l = \sum_{j=1}^{4N} (m_j)^l .$$

Für (4.208) brauchen wir:

$$\begin{aligned}\sum_{l=1}^{\infty} D_l v^l &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{4N} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(m_j v)^l}{l} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{4N} \ln(1 - v m_j) \\ &= \ln \left[\prod_{j=1}^{4N} (1 - v m_j)^{1/2} \right] = \ln [\det(1 - v M_1)]^{1/2}.\end{aligned}$$

Wir haben damit ein weiteres Zwischenergebnis für die Zustandssumme gefunden:

$$Z_N(T) = 2^N \cosh^{2N}(\beta J) [\det(1 - v M_1)]^{1/2}. \quad (4.211)$$

Zur Vermeidung von Randpunkten führen wir nun *periodische Randbedingungen* ein, was erst jetzt erlaubt ist, da sonst die Abzählung falsch geworden wäre. Ein Weg, der vom linken bis zum rechten Rand des ebenen Gitters verläuft, würde auf dem durch periodische Randbedingungen entstehenden Torus ebenfalls eine Schlaufe.

Die Elemente der Matrix M_1 lauten:

$$\langle p | M_1 | p' \rangle = \exp \left[\frac{i}{2} \arg \frac{\alpha'}{\alpha} \right] (1 - \delta_{\alpha, -\alpha'}) \delta_{z+\alpha, z'}. \quad (4.212)$$

Der erste Term erklärt sich aus (4.209) als Gewicht des Einzelschritts, der zweite verhindert Umkehrpunkte und der dritte sorgt dafür, dass der Schritt von z in Richtung α nach z' erfolgt. Durch die periodischen Randbedingungen ist Translationssymmetrie gewährleistet. Das Matrixelement (4.212) wird bei gegebenem α, α' nur vom Abstand $z - z'$ abhängen. Es empfiehlt sich deshalb eine Fourier-Transformation, da die transformierte Matrix \widehat{M}_1 in der zu z konjuguierten Variablen q diagonal sein wird:

$$\begin{aligned}N &= N_1 N_2: \quad z = x_1 + i x_2, \quad x_i = 1, \dots, N_i \quad (i = 1, 2), \\ q &= q_1 + i q_2; \quad q_i = \frac{2\pi}{N_i} (1, 2, \dots, N_i),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle q\alpha | \widehat{M}_1 | q'\alpha' \rangle &= \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{x_1 x_2 \\ \tilde{x}_1 \tilde{x}_2}} e^{-i(q_1 x_1 + q_2 x_2)} \langle z\alpha | M_1 | z'\alpha' \rangle e^{i(q'_1 x'_1 + q'_2 x'_2)} \\ &= e^{\frac{i}{2} \arg \frac{\alpha'}{\alpha}} (1 - \delta_{\alpha, -\alpha'}) \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{x_1 x_2 \\ \tilde{x}_1 \tilde{x}_2}} \delta_{x_1 + \operatorname{Re} \alpha, x'_1} \\ &\quad \cdot \delta_{x_2 + \operatorname{Im} \alpha, x'_2} e^{i(q'_1 x'_1 + q'_2 x'_2 - q_1 x_1 - q_2 x_2)} \\ &= e^{\frac{i}{2} \arg \frac{\alpha'}{\alpha}} (1 - \delta_{\alpha, -\alpha'}) \frac{1}{N^2} \sum_{x_1 x_2} e^{i(q'_1 - q_1)x_1} \\ &\quad \cdot e^{i(q'_2 - q_2)x_2} e^{i(q'_1 \operatorname{Re} \alpha + q'_2 \operatorname{Im} \alpha)} \\ &= e^{i(q_1 \operatorname{Re} \alpha + q_2 \operatorname{Im} \alpha)} e^{\frac{i}{2} \arg \frac{\alpha'}{\alpha}} (1 - \delta_{\alpha, -\alpha'}) \delta_{q_1 q'_1} \delta_{q_2 q'_2}.\end{aligned}$$

4.4 Ising-Modell

Die Matrix \widehat{M}_1 besteht aus 4×4 -Blöcken längs der Diagonalen und sonst lauter Nullen:

$$\begin{aligned}\langle q\alpha | \widehat{M}_1 | q'\alpha' \rangle &= \delta_{qq'} \langle \alpha | m(q) | \alpha' \rangle, \\ \langle \alpha | m(q) | \alpha' \rangle &= e^{i(q_1 \operatorname{Re} \alpha + q_2 \operatorname{Im} \alpha)} e^{\frac{i}{2} \arg \frac{\alpha'}{\alpha}} (1 - \delta_{\alpha, -\alpha'}) .\end{aligned}\quad (4.213)$$

Mit α in der Folge $+1, i, -1, -i$ als Zeilenindex und α' entsprechend als Spaltenindex sowie den Abkürzungen,

$$\lambda = e^{i\pi/4}, \quad Q_1 = e^{iq_1}, \quad Q_2 = e^{iq_2},$$

lautet die Matrix $m(q)$:

$$m(q) \equiv \begin{pmatrix} Q_1 & \lambda Q_1 & 0 & \lambda^* Q_1 \\ \lambda^* Q_2 & Q_2 & \lambda Q_2 & 0 \\ 0 & \lambda^* Q_1^* & Q_1^* & \lambda Q_1^* \\ \lambda Q_2^* & 0 & \lambda^* Q_2^* & Q_2^* \end{pmatrix}. \quad (4.214)$$

Für die Zustandssumme (4.211) wird die Determinante

$$\det(1 - vM_1) = \det(1 - v\widehat{M}_1) = \prod_q \det(1 - vm(q))$$

benötigt:

$$Z_N(T) = 2^N \cosh^{2N}(\beta J) \left[\prod_q \det(1 - vm(q)) \right]^{1/2}. \quad (4.215)$$

Damit sind wir am Ziel, denn die Determinante der 4×4 -Matrix ist recht einfach zu bestimmen:

$$Z_N(T) = 2^N \cosh^{2N}(\beta J) \left[\prod_{q_1, q_2} \{(1 + v^2)^2 - 2v(1 - v^2)(\cos q_1 + \cos q_2)\} \right]^{1/2}. \quad (4.216)$$

4.4.5 Der Phasenübergang

Ein möglicher Phasenübergang wird sich in irgendeiner *Unregelmäßigkeit* eines passenden thermodynamischen Potentials bemerkbar machen. Wir berechnen deshalb nun aus der kanonischen Zustandssumme (4.216) die freie Energie. Wegen des zu vollziehenden Übergangs in den thermodynamischen Limes ist natürlich nur die freie Energie pro Spin interessant:

$$\begin{aligned}f(T) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} (-k_B T \ln Z_N(T)) = -k_B T \left\{ \ln 2 + 2 \ln \cosh(\beta J) \right. \\ &\quad \left. + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{q_1, q_2} \ln [(1 + v^2)^2 - 2v(1 - v^2)(\cos q_1 + \cos q_2)] \right\}.\end{aligned}\quad (4.217)$$

Die Doppelsumme kann in ein Doppelintegral verwandelt werden. Da pro *Rastervolumen* $2\pi/N_i$ im q -Raum genau ein q_i -Wert liegt ($i = 1, 2$; $N_1 N_2 = N$), lautet die Übersetzungsvorschrift:

$$\sum_{q_1, q_2} \dots \rightarrow \frac{N}{4\pi^2} \iint_0^{2\pi} dq_1 dq_2 \dots$$

Benutzt man dann noch

$$\begin{aligned} \ln \cosh(\beta J) &= \ln \frac{1}{\sqrt{1 - \nu^2}} = \frac{1}{4} \ln(1 - \nu^2)^{-2} \\ &= \frac{1}{16\pi^2} \iint_0^{2\pi} dq_1 dq_2 \ln(1 - \nu^2)^{-2}, \\ \left(\frac{1 + \nu^2}{1 - \nu^2} \right)^2 &= \cosh^2(2\beta J) = (1 - \sinh(2\beta J))^2 + 2 \sinh(2\beta J), \\ \frac{2\nu}{1 - \nu^2} &= 2 \sinh(\beta J) \cosh(\beta J) = \sinh(2\beta J), \end{aligned}$$

so ergibt sich der folgende Ausdruck für die freie Energie:

$$\begin{aligned} f(T) &= -k_B T \left\{ \ln 2 + \frac{1}{8\pi^2} \iint_0^{2\pi} dq_1 dq_2 \right. \\ &\quad \cdot \left. \ln \left[(1 - \sinh(2\beta J))^2 + \sinh(2\beta J)(2 - \cos q_1 - \cos q_2) \right] \right\}. \end{aligned} \tag{4.218}$$

Die freie Energie bleibt auch beim eventuellen Phasenübergang stetig, nicht jedoch die Ableitungen. Leider lässt sich das Doppelintegral nicht weiter analytisch behandeln. Etwas *Ungewöhnliches* zu erwarten ist eigentlich nur für den Fall, dass das Argument des Logarithmus verschwindet. Dazu müssen aber beide Summanden Null werden, insbesondere muss

$$1 \stackrel{!}{=} \sinh \frac{2J}{k_B T_C} \tag{4.219}$$

erfüllt sein, wodurch die kritische Temperatur festgelegt wäre:

$$\frac{J}{k_B T_C} = \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) = 0,4407. \tag{4.220}$$

Dass es sich bei T_C tatsächlich um einen **Phasenübergang zweiter Ordnung** handelt, wollen wir uns durch eine Integralabschätzung in (4.218) klar machen. Dazu benutzen wir die

folgende Taylor-Entwicklung um $T = T_C$:

$$\begin{aligned}\sinh(2\beta J) &= \sinh(2\beta_C J) + (T - T_C) \cosh(2\beta_C J) \left(-\frac{2J}{k_B T_C^2} \right) + \dots \\ &= 1 - \frac{T - T_C}{T_C} (2\beta_C J \cosh(2\beta_C J)) + \dots \\ &= 1 - a\epsilon + \dots\end{aligned}$$

Die Konstante a ist von der Größenordnung 1:

$$a \equiv 2\beta_C J \cosh(2\beta_C J) = 0,8814 \frac{2 + \sqrt{2}}{1 + \sqrt{2}} = 1,2465 .$$

Nach (4.218) sollte also die freie Energie in der Nähe von T_C die Gestalt

$$\begin{aligned}f(T) &\approx -k_B T \left\{ \ln 2 + \frac{1}{8\pi^2} \iint_0^{2\pi} dq_1 dq_2 \right. \\ &\quad \cdot \left. \ln [a^2\epsilon^2 + (1 - a\epsilon)(2 - \cos q_1 - \cos q_2)] \right\}\end{aligned}$$

annehmen. Kritisch kann nur das Doppelintegral werden:

$$I(\epsilon) \equiv \iint_0^{2\pi} dq_1 dq_2 \ln [a^2\epsilon^2 + (1 - a\epsilon)(2 - \cos q_1 - \cos q_2)] .$$

Die erste Ableitung

$$\frac{dI}{d\epsilon} = \iint_0^{2\pi} dq_1 dq_2 \frac{2a^2\epsilon - a(2 - \cos q_1 - \cos q_2)}{a^2\epsilon^2 + (1 - a\epsilon)(2 - \cos q_1 - \cos q_2)} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} -a4\pi^2$$

zeigt für $T \rightarrow T_C$ ($\epsilon \rightarrow 0$) keinerlei Besonderheit. Der Phasenübergang, wenn er denn existiert, ist auf jeden Fall nicht von erster Ordnung.

Die zweite Ableitung

$$\begin{aligned}\frac{d^2I}{d\epsilon^2} \Big|_{\epsilon \rightarrow 0} &= \iint_0^{2\pi} dq_1 dq_2 \frac{a^2(\cos q_1 + \cos q_2)}{2 - \cos q_1 - \cos q_2} \\ &= -a^24\pi^2 + 2a^2 \iint_0^{2\pi} \frac{dq_1 dq_2}{2 - \cos q_1 - \cos q_2}\end{aligned}$$

zeigt dagegen eine **logarithmische Divergenz**. Das macht man sich am einfachsten klar, wenn man das Integral in der Nähe der unteren Integrationsgrenze untersucht,

$$2 - \cos q_1 - \cos q_2 \approx -\frac{1}{2}(q_1^2 + q_2^2) ,$$

und ebene Polarkoordinaten einführt:

$$q_1 = q \cos \varphi, \quad q_2 = q \sin \varphi; \quad dq_1 dq_2 = q dq d\varphi.$$

Dann lässt sich abschätzen:

$$\iint_0^{2\pi} \frac{dq_1 dq_2}{2 - \cos q_1 - \cos q_2} \rightarrow \int_0^{\dots} q dq \frac{1}{q^2} = \ln q \Big|_0^{\dots}.$$

Die zweite Ableitung von I nach ϵ divergiert also in der Tat für $\epsilon \rightarrow 0$ ($T \rightarrow T_C$) logarithmisch. Das überträgt sich auf die zweite Ableitung der freien Energie nach der Temperatur und damit auf die Wärmekapazität:

$$C_{B_0=0} = -T \frac{d^2 f}{dT^2}.$$

Das zweidimensionale Ising-Modell vollzieht bei der durch (4.220) definierten kritischen Temperatur T einen **Phasenübergang zweiter Ordnung**. Dem logarithmischen Divergenzen der Wärmekapazität entspricht ein *kritischer Exponent*:

$$\alpha = 0. \quad (4.221)$$

Der Temperaturverlauf der spontanen Magnetisierung $M_S(T)$ rechtfertigt letztlich die Annahme eines Phasenübergangs bei $T = T_C$:

$$M_S(T) = \begin{cases} (1 - \sinh^{-4}(2\beta J))^{1/8}: & T < T_C, \\ 0: & T > T_C. \end{cases} \quad (4.222)$$

Normalerweise würde man die *spontane* Magnetisierung durch Ableitung der freien Energie nach dem Feld mit anschließendem Grenzübergang $B_0 \rightarrow 0$ gewinnen. Da jedoch für das $d = 2$ -Modell die freie Energie im Feld ($B_0 \neq 0$) noch nicht berechnet werden konnte, muss man $M_S(T)$ über die Beziehung (4.187) bestimmen. Eine solche Rechnung wurde erstmals von C. N. Yang (1952) durchgeführt, nachdem bereits 1944 L. Onsager das Ergebnis (4.222) als Diskussionsbeitrag vorgestellt hatte, ohne allerdings je seine Herleitung zu publizieren. An (4.222) liest man den kritischen Exponenten des Ordnungsparameters des zweidimensionalen Ising-Modells ab:

$$\beta = \frac{1}{8}. \quad (4.223)$$

4.4.6 Das Gittergas-Modell

Das Gittergas-Modell stellt von seinem ursprünglichen Ansatz her eine einfache Modellierung des fluiden Systems (Gas-Flüssigkeit) dar, wobei aber interessanterweise eine enge Korrespondenz zum Ising-Modell erkennbar wird. Das ist der Grund, warum wir es an dieser Stelle kurz besprechen wollen.

Das System besitze das konstante Volumen V und die konstante Teilchenzahl N . Man zerlegt nun V in kleine Parzellen vom Volumen \tilde{v} , das in etwa dem (klassischen) Teilchenvolumen entspricht. Das bedeutet, dass jede Parzelle höchstens von einem (klassischen) Teilchen besetzt werden kann. Dabei sollen die Teilchen nicht etwa auf einem starren Gitter angeordnet sein, sondern sind frei beweglich. In dem Moment, in dem der Teilchen-(Molekül-)Mittelpunkt sich in einer bestimmten Zelle befindet, gilt diese als „besetzt“. Für den Bruchteil der in ganz V **besetzten** Zellen gilt dann:

$$x(V) = \frac{N}{\frac{V}{\tilde{v}}} . \quad (4.224)$$

$\frac{V}{\tilde{v}}$ ist die Gesamtzahl der Zellen in V und entspricht damit der maximal möglichen Teilchenzahl. Die Teilchenzahl in V ist konstant. Das gilt wegen der Teilchenbewegungen aber nicht mehr für ein herausgegriffenes, makroskopisches Teilvolumen ΔV von V . Das Teilsystem in ΔV wird deshalb statistisch in der großkanonischen Gesamtheit zu beschreiben sein.

Wie kann man sich in einem solchen Gittergas einen Phasenübergang vorstellen?

- $T > T_C$

Die freie Bewegung der Teilchen sorgt für rasche Fluktuationen der Teilchenzahl $N(\Delta V)$ in ΔV . Für die einzelnen Parzellen gibt es einen schnellen Wechsel zwischen „besetzt“ und „unbesetzt“. Im Mittel wird aber der Bruchteil der besetzten Zellen in ΔV mit dem in ganz V (4.224) übereinstimmen:

$$x(\Delta V) = x(V) . \quad (4.225)$$

Das System befindet sich in seiner *Gasphase*!

- $T \approx T_C$

Wegen der stark wachsenden Korrelationslänge werden größere besetzte und unbesetzte Bereiche auftreten. Der Bruchteil der besetzten Zellen in ΔV wird deshalb deutlich vom Mittelwert (4.224) abweichen. Es kommt zur *Tröpfchen-(Cluster-)Bildung*:

$$x(\Delta V) < x(V) \quad \text{oder} \quad x(\Delta V) > x(V) . \quad (4.226)$$

- $T \ll T_C$

Nun wird es makroskopische, besetzte und unbesetzte Bereiche geben. Bis auf Randeffekte wird ΔV ganz besetzt oder ganz unbesetzt sein, wobei kaum noch Fluktuationen

der Teilchenzahl zu beobachten sind. Das System befindet sich in seiner *Flüssigkeitsphase*. Dabei ist zu beachten, dass das Modell die Schwerkraft nicht enthält. Es kann sich deshalb auch keine horizontale Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit ausbilden.

Wenn man den Parzellen eine *Zellenvariable* zuordnet

$$n_i = \begin{cases} 1 & , \text{ falls Zelle } i \text{ besetzt} \\ 0 & , \text{ falls Zelle } i \text{ unbesetzt} \end{cases} \quad (4.227)$$

und mit dem Ising-Modell vergleicht

$$S_i = \begin{cases} +1 & , \text{ falls Spin } i \text{ gleich } \uparrow \\ -1 & , \text{ falls Spin } i \text{ gleich } \downarrow \end{cases}$$

so deutet sich bereits hier eine enge Korrespondenz zwischen Gittergas- und Ising-Modell an:

$$S_i \Leftrightarrow 2n_i - 1 . \quad (4.228)$$

Das soll im Folgenden detailliert untersucht werden.

Es erweist sich als zweckmäßig, zwei Typen von Gittergasen zu unterscheiden, die sich allerdings als thermodynamisch äquivalent erweisen, wie wir später erkennen werden.

■ Gittergas I

Wir legen fest

$$\begin{aligned} K &: \text{Menge aller Parzellen des Teilvolumens } \Delta V \\ X &: \text{Menge der besetzten Parzellen des Teilvolumens } \Delta V . \end{aligned}$$

Anders als sonst wählen wir hier eine etwas abstraktere Formulierung, um zu unterscheiden, welche Eigenschaften vom (kompakten) Gebiet K (bzw. X) und welche vom zugehörigen Volumen ΔV bestimmt sind. Es könnte ja Eigenschaften geben, die nicht nur von ΔV , sondern auch von der speziellen Gestalt des Volumens abhängen. Das wird im Folgenden allerdings keine große Rolle spielen.

Die Wechselwirkungsenergie lautet in ihrer *natürlichen* Version:

$$U_I(X) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in X \\ j \in X}} \varphi_I(i, j) . \quad (4.229)$$

$\varphi_I(i, j)$ ist ein translationsinvariantes Paarpotential von endlicher Reichweite, muss aber ansonsten nicht näher spezifiziert werden. Da jede Zelle nur einfach besetzt werden kann, ist es automatisch ein *hard-core*-Potential und damit nach den Überlegungen im späteren

4.4 Ising-Modell

Abschn. 4.5.3 ein *stabiles* Potential, für das sich eine physikalisch vernünftige großkanonische Zustandssumme definieren lässt (s. Gl. (4.263)):

$$\Xi_{\mu}^{(I)}(T, K) = \sum_{X \subset K} \exp(\beta(\mu N(X) - U_I(X))) \quad (4.230)$$

Summiert wird über alle denkbaren Teilmengen X von K . $N(X)$ ist die Zahl der Elemente von X , d. h. die Zahl der besetzten Parzellen (\cong Zahl der Gittergasteilchen in ΔV). μ ist wie üblich das chemische Potential. Offensichtlich ist $\Xi_{\mu}^{(I)}(T, K)$ ein Polynom der Fugazität

$$z = \exp(\beta\mu)$$

vom Grad $N(K)$:

$$\Xi_z^{(I)}(T, K) = \sum_{X \subset K} z^{N(X)} \prod_{\substack{i \in X \\ j \in X}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\varphi_I(i, j)\right) \quad (4.231)$$

Wenn wir das Volumen $\Delta V = N(K)\tilde{v}$ in Einheiten von \tilde{v} formulieren, können wir auch $N(K)$ bereits als *Volumen* des Teilgitters K interpretieren. Nach Gl. (2.86) folgt dann für den *Druck des Gittergases*:

$$p_I(T, \mu, K) = \frac{1}{\beta N(K)} \ln \Xi_{\mu}^{(I)}(T, K). \quad (4.232)$$

Mit (2.79) ergibt sich das *spezifische Volumen* $v = N(K)/N(X)$ bzw. die *Teilchendichte* $n = v^{-1}$:

$$n = \frac{1}{v} = \frac{1}{\beta N(K)} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_{\mu}^{(I)}(T, K) = \frac{\partial}{\partial \mu} p_I(T, \mu, K). \quad (4.233)$$

Aus den Gleichungen (4.232) und (4.233) lässt sich das chemische Potential μ zumindest im Prinzip eliminieren und man erhält dann die pV -Isothermen des Gittergases.

Eine Variante zum Gittergas I stellt das

■ Gittergas II

dar. Man kann die Wechselwirkungsenergie nämlich auch so normieren, dass sie sich aus (*Teilchen-Loch-*)Paarpotentialen zwischen besetzten und unbesetzten Parzellen zusammensetzt:

$$U_{II}(X) = \sum_{\substack{i \in X \\ j \notin X}} \varphi_{II}(i, j). \quad (4.234)$$

Bei symmetrischer Paarwechselwirkung muss gelten:

$$U_{II}(X) = U_{II}(K - X).$$

Daraus folgen einige Symmetrien für die großkanonische Zustandsumme des Gittergases II:

$$\begin{aligned}\Xi_{\mu}^{(II)}(T, K) &= \sum_{X \subset K} \exp(\beta(\mu N(X) - U_{II}(X))) \\ &= \sum_{X \subset K} \exp(\beta \mu N(K) + \beta(-\mu)(N(K) - N(X)) \\ &\quad \times \exp(-\beta U_{II}(K - X)) \\ &= \exp(\beta \mu N(K)) \sum_{Y \subset K} \exp(\beta(-\mu N(Y) - U_{II}(Y))).\end{aligned}$$

Es gilt also:

$$\Xi_{\mu}^{(II)}(T, K) = \exp(\beta \mu N(K)) \Xi_{-\mu}^{(II)}(T, K). \quad (4.235)$$

Als unmittelbare Konsequenz dieser Symmetrie ergibt sich für den *Druck des Gittergases*:

$$p_{II}(T, \mu, K) \stackrel{(2.84)}{=} \frac{\ln \Xi_{\mu}^{(II)}(T, K)}{\beta N(K)} = \mu + p_{II}(T, -\mu, K) \quad (4.236)$$

und für die *Teilchendichte* ($n = (\partial p / \partial \mu)_{T, N(K)}$):

$$n_{II}(T, \mu, K) = 1 - n_{II}(T, -\mu, K). \quad (4.237)$$

Wir wollen nun die

■ Äquivalenz der beiden Gittergase

überprüfen. Dazu formen wir die Wechselwirkungsenergie von Gittergas II (4.234) ein wenig um:

$$U_{II}(X) = \sum_{\substack{i \in X \\ j \in K}} \varphi_{II}(i, j) - \sum_{\substack{i \in X \\ j \in X}} \varphi_{II}(i, j).$$

Wegen der angenommenen Translationssymmetrie lässt sich der erste Term vereinfachen:

$$\sum_{\substack{i \in X \\ j \in K}} \varphi_{II}(i, j) = N(X) \sum_{j \in K} \varphi_{II}(0, j) \equiv N(X) \varphi_{II}^{(0)}(K).$$

Bei gegebenem K ist $\varphi_{II}^{(0)}(K)$ nur eine unbedeutende Konstante. Es gilt also:

$$U_{II}(X) = N(X) \varphi_{II}^{(0)}(K) - \sum_{\substack{i \in X \\ j \in X}} \varphi_{II}(i, j). \quad (4.238)$$

Wir wählen nun ein Gittergas I so, dass

$$\varphi_I(i, j) = -2 \varphi_{II}(i, j) \quad (4.239)$$

4.4 Ising-Modell

gilt. Dann können wir schreiben:

$$\begin{aligned}\mu N(X) - U_{II}(X) &= \left(\mu - \varphi_{II}^{(0)}(K) \right) N(X) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in X \\ j \in X}} \varphi_I(i, j) \\ &= \left(\mu - \varphi_{II}^{(0)}(K) \right) N(X) - U_I(X).\end{aligned}$$

Es folgt schließlich für die Zustandssumme und den Gittergasdruck:

$$\Xi_{\mu}^{(II)}(T, K) = \Xi_{\mu - \varphi_{II}^{(0)}}^{(I)}(T, K) \quad (4.240)$$

$$p_{II}(T, \mu, K) = p_I(T, \mu - \varphi_{II}^{(0)}, K) \quad (4.241)$$

Die beiden Gittergase sind also unter der Voraussetzung (4.239) thermodynamisch äquivalent. Sie haben z. B. dasselbe p - v -Diagramm. Durch die unterschiedliche Energienormierung verschiebt sich lediglich das chemische Potential.

4.4.7 Thermodynamische Äquivalenz von Gittergas- und Ising-Modell

Wir wollen nun zeigen, dass die Gittergase des letzten Kapitels zum Ising-Modell mit äußerem Magnetfeld B_0 (!) thermodynamisch äquivalent sind. Die Energie einer bestimmten Konfiguration S von Ising-Spins auf dem Gitter K bei aufgeschaltetem Magnetfeld lautet:

$$U(S) = - \sum_{\substack{i \in K \\ j \in K}} J_{ij} S_i S_j - b \sum_{i \in K} S_i \quad (b = g\mu_B B_0). \quad (4.242)$$

Dabei sollen, etwas allgemeiner als üblich, die Koppelkonstanten durchaus noch gitterplatzabhängig sein können:

$$J_{ii} = 0; \quad J_{ij} = J_{ji}; \quad J_0 = \sum_{i \in K} J_{ij} = \sum_{j \in K} J_{ij}. \quad (4.243)$$

Es sei

X die Menge der Gitterpunkte mit $S_i = +1$

und

$$n_i = \begin{cases} 1 & , \text{ falls } i \in X \\ 0 & , \text{ falls } i \notin X \end{cases} \quad (4.244)$$

Das bedeutet:

$$S_i = 2n_i - 1. \quad (4.245)$$

Damit lautet die Wechselwirkungsenergie $U(S(X))$:

$$\begin{aligned} U(S(X)) &= - \sum_{\substack{i \in K \\ j \in K}} J_{ij} (2n_i - 1)(2n_j - 1) - b \sum_{i \in K} (2n_i - 1) \\ &= -4 \sum_{\substack{i \in X \\ j \in X}} J_{ij} + 2 \sum_{\substack{i \in X \\ j \in K}} J_{ij} + 2 \sum_{\substack{i \in K \\ j \in X}} J_{ij} - \sum_{i \in K} J_{ij} \\ &\quad - 2b \sum_{i \in X} 1 + b \sum_{i \in K} 1 \\ &= 2 \sum_{\substack{i \in X \\ j \notin X}} J_{ij} + 2 \sum_{\substack{i \in X \\ j \in X}} J_{ij} - N(K)J_0 - 2bN(X) + bN(K). \end{aligned}$$

Es bleibt also:

$$U(S(X)) = 4 \sum_{\substack{i \in X \\ j \notin X}} J_{ij} + N(K)(b - J_0) - 2bN(X). \quad (4.246)$$

Wir suchen nun die Äquivalenz zum Gittergas II. Das gelingt mit der Wahl:

$$\varphi_{II}(i, j) \equiv 4J_{ij}. \quad (4.247)$$

Damit bleibt nämlich:

$$U(S(X)) = U_{II}(X) + (b - J_0)N(K) - 2bN(X). \quad (4.248)$$

Wegen der konstanten Zahl an Spingitterplätzen sollte das Ising-Modell natürlicherweise im Rahmen der kanonischen Gesamtheit beschrieben werden. In Bezug auf des Gittergas-Modell zählen aber nur die ↑-Plätze als „Teilchen“. Deren Zahl ist hingegen nicht konstant. Deshalb wird die kanonische Zustandssumme des Ising-Modells mit der großkanonischen Zustandssumme des Gittergases in Verbindung zu bringen sein.

$$\begin{aligned} Z_K(T, B_0) &= \sum_{\{S\}} \exp(-\beta U(S)) = \sum_{X \subseteq K} \exp(-\beta U(S(X))) \\ &= \sum_{X \subseteq K} \exp(-\beta(U_{II}(X) - 2bN(X))) \exp(-\beta(b - J_0)N(K)) \\ &= \Xi_{\mu=2b}^{(II)}(T, K) \exp(-\beta(b - J_0)N(K)). \end{aligned} \quad (4.249)$$

Zwischen den beiden Zustandssummen besteht also ein enger Zusammenhang, wenn man das chemische Potential μ des Gittergases mit dem Feldterm $2b = 2g\mu_B B_0$ des Ising-Systems identifiziert.

Die freie Energie pro Spin des Ising-Modells korrespondiert mit dem Druck des Gittergases:

$$f(T, B_0, M) = -\frac{1}{\beta N(K)} \ln Z_K(T, B_0) = -p_{II}(T, \mu = 2b, K) + (b - J_0). \quad (4.250)$$

Mit der Symmetriebeziehung (4.236) kontrollieren wir:

$$\begin{aligned} f(T, -B_0, K) &= -p_{\text{II}}(T, -2b, K) + (-b - J_0) = -p_{\text{II}}(T, 2b, K) + (b - J_0) \\ &= f(T, B_0, K). \end{aligned} \quad (4.251)$$

Die freie Energie pro Spin ist also eine gerade Funktion des Feldes, wie es ja auch sein muss, damit die Magnetisierung als erste Ableitung nach B_0 eine ungerade Funktion des Magnetfeldes wird.

Wir müssen uns schließlich noch überlegen, was dem spezifischen Volumen ν des Gittergases im Ising-Modell entspricht. ν ist das im Mittel jedem „Teilchen“ zur Verfügung stehende Volumen. $N(K)$ in passenden Einheiten hatten wir als das Gesamtvolume identifiziert. Deswegen kann (s. (4.233)) $\nu = N(K)/N(X)$ gesetzt werden. Zum Vergleich betrachten wir die (dimensionslose) Magnetisierung des Ising-Modells:

$$M = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N} = \frac{2N(X) - N(K)}{N(K)} = \frac{2}{\nu} - 1.$$

Es gilt also:

$$\nu = \frac{2}{M + 1}. \quad (4.252)$$

Damit ist die Zuordnung vollständig. Das Gittergasproblem ist unter Berücksichtigung von (4.247) mit dem eines Ising-Spinsystems im magnetischen Feld identisch. Damit können die Ergebnisse zum Ising-Modell ziemlich direkt auf das Gittergas-Modell übertragen werden.

Wir stellen die wichtigsten Zuordnungen noch einmal zusammen:

- Dem Volumen ΔV des Gittergases II entspricht die Zahl der Spins im Ising-Gitter.
- Die Zahl der Gasatome (besetzte Zellen) korreliert mit der Zahl der \uparrow -Spins.
- Das mittlere Teilchenvolumen ν im Gittergas hängt über Gleichung (4.252) mit der Magnetisierung M der Ising-Spins zusammen.
- Die Rolle des chemischen Potentials μ des Gittergases übernimmt im Ising-Modell nach (4.249) das magnetische Feld B_0 ($\mu \leftrightarrow 2b = 2g\mu_B B_0$).
- Die großkanonische Zustandssumme $\Xi_{\mu}^{(II)}(T, K)$ des Gittergases entspricht gemäß Gleichung (4.249) der kanonischen Zustandssumme des Ising-Modells.
- Der Druck $p_{\text{II}}(T, \mu, K)$ des Gittergases ist nach Gl. (4.250) äquivalent zur freien Energie pro Spin $f(T, B_0, K)$ des Ising-Modells.

4.4.8 Aufgaben

Aufgabe 4.4.1

Gegeben sei ein durch das Ising-Modell (N lokalisierte Spins) beschriebenes, magnetisches System.

- Drücken Sie die kanonische Zustandssumme $Z_N(T, B_0)$ durch die Momente m_l der Hamilton-Funktion H aus:

$$m_l = \frac{\text{Sp}(H^l)}{\text{Sp}(\mathbb{1})}; \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

Was bedeutet $\text{Sp}(\mathbb{1})$ für das Ising-System?

- Zeigen Sie, dass für die Wärmekapazität C_{B_0} die Hochtemperaturrentwicklung

$$C_{B_0} = \frac{1}{k_B T^2} (m_2 - m_1^2) + \mathcal{O}(1/T^3)$$

gilt.

Aufgabe 4.4.2

Ausgangspunkt sei ein durch das Ising-Modell beschriebenes Spinsystem mit dem magnetischen Gesamtmoment

$$\widehat{m} = \mu \sum_i S_i .$$

Drücken Sie mit Hilfe des *Fluktuations-Dissipations-Theorems* (4.16) die isotherme Suszeptibilität χ_T durch die Spinkorrelation $\langle S_i S_j \rangle$ aus.

- Berechnen Sie damit die „feldfreie“ ($B_0 = 0$) Suszeptibilität einer „offenen“ Kette aus N Ising-Spins. Finden Sie χ_T als Funktion von $\nu = \tanh \beta J$.
- Diskutieren Sie das Ergebnis für den thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ und vergleichen Sie mit den Ergebnissen aus Abschn. 4.4.3.

Aufgabe 4.4.3

- Berechnen Sie für das eindimensionale Ising-Modell (lineare, offene Kette) ohne äußeres Magnetfeld die Vier-Spin-Korrelationsfunktion

$$\langle S_i S_{i+1} S_j S_{j+1} \rangle .$$

- Berechnen Sie mit dem Ergebnis aus 1. die Wärmekapazität $C_{B_0=0}$.

Aufgabe 4.4.4

Nach (4.206) lässt sich die Zustandssumme des Ising-Modells (N Spins, nur isotrope nächste-Nachbar-Wechselwirkungen) wie folgt formulieren:

$$Z_N(T) = 2^N \cosh^p(\beta J) \sum_{l=0}^{\infty} g_l v^l$$

Dabei ist g_l die Zahl der Diagramme aus l Linien mit ausschließlich geraden Vertizes. Eine Linie entspricht einer *Wechselwirkung*

$$v = \tanh(\beta J)$$

zwischen Ising-Spins an den zugehörigen Gitterplätzen. Nur geschlossene Linienzüge besitzen ausschließlich gerade Vertizes (Einzelheiten dazu in Abschn. 4.4.4). p ist die Zahl der paarweise verschiedenen Wechselwirkungen zwischen nächstbenachbarten Spins. Im zweidimensionalen, quadratischen Gitter, z. B., gilt bei Vernachlässigung von Randeffekten $p = 2N$ (s. (4.206)).

Der obige Ausdruck für die Zustandssumme gilt unabhängig von der Dimension des Gitters. Werten Sie $Z_N(T)$

1. für die lineare, offene Spinkette,
2. für den geschlossenen Ring aus Ising-Spins

aus!

Aufgabe 4.4.5

Gegeben sei ein Ising-Modell aus N Spins mit auf nächste Nachbarn beschränkter isotroper Wechselwirkung J .

1. Benutzen Sie die Diagrammtechnik aus Abschn. 4.4.4, die zu dem Ausdruck (4.206) für die Zustandssumme $Z_N(T)$ geführt hat, um auch die Spinkorrelation $\langle S_m S_n \rangle$ nach Potenzen der Hochtemperaturvariablen $v = \tanh(\beta J)$ zu entwickeln:

$$\langle S_m S_n \rangle = A(\beta J) \sum_{l=?}^{\infty} \rho_{mn}(l) v^l$$

Geben Sie $A(\beta J)$ an und interpretieren Sie $\rho_{mn}(l)$!

2. Werten Sie den so erhaltenen Ausdruck der Spinkorrelation für die lineare, offene Spinkette aus!
3. Was ergibt sich für den geschlossenen Ring?

Aufgabe 4.4.6

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem (4.16) und die Ergebnisse aus Aufgabe 4.4.5 für die Spinkorrelation $\langle S_i S_j \rangle$ zeigen, dass die isotherme Suszeptibilität χ_T sich als Reihe nach Potenzen von βJ entwickeln lässt:

$$\chi_T = \sum_l \alpha_l (\beta J)^l.$$

Im Fall eines Phasenübergangs bei $T = T_C$ wird χ_T singulär. Die Reihe kann dann also nur einen endlichen Konvergenzradius R besitzen. Natürlich können weitere Singularitäten in der komplexen Ebene existieren. Wir wollen jedoch annehmen, dass die *physikalische Singularität* $j_c = \beta_c J$ die nächstliegende ist und damit den Konvergenzradius

$$R = j_c = \beta_c J = \left(\lim_{l \rightarrow \infty} \frac{\alpha_l}{\alpha_{l-1}} \right)^{-1}$$

bestimmt. Da χ_T bei T_C kritisch wird, gilt auch die Darstellung:

$$\chi_T = c \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\gamma} \left(1 + a \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^x + \dots \right).$$

Der zweite Summand auf der rechten Seite kann als *Korrekturterm* ($x > 0$) explizit auch eine ganz andere Gestalt haben. Wichtig ist nur, dass er für $T \rightarrow T_C$ unbedeutend wird.

- Für ein reales System ist es in der Regel unmöglich, alle Koeffizienten α_l in der obigen Entwicklung für χ_T zu bestimmen. Zeigen Sie, wie man durch die Berechnung endlich vieler α_l und eine passende *Extrapolation* auf die kritische Temperatur T_C und den kritischen Exponenten γ schließen kann.
- Zeigen Sie, dass das Verfahren aus 1. für die Molekularfeld-Näherung (Curie-Weiß-Gesetz)

$$\chi_T = \frac{C}{T - T_C} \quad (C : \text{Curie-Konstante})$$

das korrekte T_C und den richtigen Exponenten γ liefert.

- Untersuchen Sie das eindimensionale Ising-Modell (lineare, offene Kette im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$). Zeigen Sie, dass sich χ_T in die obige Gestalt bringen lässt, und berechnen Sie aus dem Verhältnis aufeinanderfolgender Koeffizienten α_l den Konvergenzradius R !

Aufgabe 4.4.7

Eine mächtige Methode zur Bestimmung kritischer Größen beim Phasenübergang zweiter Ordnung stellt die Renormierungsgruppentheorie dar. Ihre Grundidee soll in dieser Aufgabe am eigentlich unrealistischen, da keinen Phasenübergang aufweisenden Beispiel des exakt rechenbaren eindimensionalen Ising-Modells erarbeitet werden. Dessen Zustandssumme und freie Energie lassen sich für beliebige Temperaturen auch mit einem solchen Renormierungsverfahren bestimmen.

1. Diskutieren Sie die kanonische Zustandssumme $Z_N(j)$ ($j = \beta J$) eines Rings aus wechselwirkenden Ising-Spins ohne äußeres Feld (4.189):

$$H = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} \quad (S_{N+1} = S_1) .$$

Zeigen Sie mit Hilfe passender Spinsummationen, dass sich $Z_N(j)$ durch die Zustandssumme $Z_{N/2}(j')$ zur halben Teilchenzahl und schwächeren effektiven Kopplung j' ausdrücken lässt:

$$\begin{aligned} Z_N(j) &= 2^{N/2} \cosh^{N/4}(2j) Z_{N/2}(j') \\ j' &= \frac{1}{2} \ln(\cosh(2j)) . \end{aligned}$$

Zeigen Sie, dass in der Tat $j' < j$ gilt, wobei schwächere effektive Kopplung bei festem J höhere Temperatur bedeutet.

2. Da die freie Energie als thermodynamisches Potential eine extensive Größe sein muss, gilt:

$$\ln Z_N(j) = N P(j) .$$

Drücken Sie $P(j)$ durch j' und $P(j')$ aus. Überlegen Sie sich, wie man daraus iterativ (*durch Renormierung*) die freie Energie für jede beliebige Temperatur bestimmen kann.

3. Zeigen Sie, dass die Renormierungsformel aus 2. das bekannte exakte Resultat (4.198) für die freie Energie des Ising-Rings reproduziert.

Aufgabe 4.4.8

Verifizieren Sie, von Gl. (4.215) ausgehend, den Ausdruck (4.216) für die Zustands- summe $Z_N(T)$ des zweidimensionalen Ising-Modells!

4.5 Thermodynamischer Limes

4.5.1 Problematik

An verschiedenen Stellen der bisherigen Abhandlungen sind wir bereits auf die Notwendigkeit gestoßen, die jeweiligen Betrachtungen auf das *unendlich große System* zu extrapolieren. Dieses hat für ein N -Teilchensystem im Volumen V nach der folgenden Vorschrift zu geschehen:

$$\left. \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \end{array} \right\} \quad n = \frac{N}{V} \rightarrow \text{const} \quad (4.253)$$

Die Teilchendichte n bleibt bei dem Prozess endlich und konstant. Man nennt diesen Grenzübergang *thermodynamischer Limes*. Er ist unter anderem notwendig für

1. die Gültigkeit der üblichen thermodynamischen Beziehungen (Zustandsgleichungen, intensive/extensive Größen),
2. die Äquivalenz der verschiedenen statistischen Beschreibungen,
3. das Auftreten von Phasenübergängen.

Thermodynamische Potentiale eines makroskopischen Systems gelten als *extensive Größen* ($\sim V, \sim N$). Wenn man nun bei konstanter Temperatur T und konstanter Teilchendichte n das System in makroskopische Teilsysteme zerlegt, so besagt die *Extensivität*, dass die Gesamtenergie gleich der Summe der Teilsystemenergien ist. Das kann streng natürlich nur dann zutreffen, wenn die Wechselwirkungen zwischen Teilchen verschiedener Teilsysteme vernachlässigt werden können, also im *thermodynamischen Limes*. – Wir haben diesen Limes genau genommen schon sehr häufig benutzt, ohne es explizit zu erwähnen. Bei der Diskussion von Zustandsgleichungen realer Gase haben wir zum Beispiel mehr oder weniger unbewusst vorausgesetzt, dass der Gasdruck nicht von der genauen Gestalt des Behälters abhängt, sondern nur von der Temperatur und der Dichte des Gases. Auch das ist sicher nur im *thermodynamischen Limes* richtig, wenn Oberflächeneffekte keine Rolle spielen (Gegenbeispiel: H_2O -Tröpfchen).

Wir wissen aus den vorangegangenen Kapiteln, dass nur im *thermodynamischen Limes* mikrokanonische, kanonische und großkanonische Gesamtheit streng dieselben Ergebnisse liefern.

Will man einen *Phasenübergang* mit den Mitteln der *Statistischen Physik* erkennen, so muss die Zustandssumme gewisse *Nicht-Analytizitäten* aufweisen. Wir werden uns im nächsten Kapitel klar machen, dass Zustandssummen **endlicher** Systeme im gesamten physikalischen Bereich analytisch sind. In diesem Zusammenhang sei auch an das *Fluktuations-Dissipations-Theorem* (4.16) erinnert, das nur im *thermodynamischen Limes* ein Divergieren der Suszeptibilität χ_T für $T \rightarrow T_C$ zulässt.

4.5 Thermodynamischer Limes

Mit dem *thermodynamischen Limes* sind nun aber auch einige nichttriviale Fragen und Probleme verknüpft, die am Beispiel eines

- ▶ klassischen, kontinuierlichen Systems

skizziert werden sollen. Es mögen sich N Teilchen im Volumen V befinden mit den Teilchenkoordinaten,

$$\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}; \quad \mathbf{p} = \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\},$$

und der Hamilton-Funktion:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = T(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}). \quad (4.254)$$

Für die *kanonische Zustandssumme* gilt nach (1.138):

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p \int d^{3N} r e^{-\beta H(p, r)} \\ &= \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_V d^{3N} r e^{-\beta U(r)}. \end{aligned} \quad (4.255)$$

Dabei ist $\lambda(T)$ die thermische de Broglie-Wellenlänge (1.137). Im **endlichen** System kann die *freie Energie pro Teilchen* f_N ,

$$f_N(T, V) = -k_B T \frac{1}{N} \ln Z_N(T, V),$$

durchaus noch von der Teilchenzahl N abhängen. Die Umkehrung lautet:

$$Z_N(T, V) = \exp(-N\beta f_N(T, V)).$$

In der großkanonischen Zustandssumme (1.159),

$$\Xi_z(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) = \exp(\beta V p_V(T, z)), \quad (4.256)$$

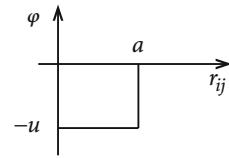
ist der Druck $p_V(T, z)$ ebenfalls der eines endlichen Systems.

Im *thermodynamischen Limes* ergeben sich die *Grenzwertfunktionen*:

$$f(T, v) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ V/N \rightarrow v}} f_N(T, V), \quad (4.257)$$

$$p(T, z) = \lim_{V \rightarrow \infty} p_V(T, z). \quad (4.258)$$

Abb. 4.41 Einfaches Beispiel für ein „Katastrophenpotential“



Von diesen müssen wir zunächst einmal wissen, ob sie überhaupt existieren. Das ist durchaus nicht selbstverständlich, wie wir im nächsten Unterabschnitt erfahren werden. Zum zweiten müssen sie die *Stabilitätskriterien* ($C_V \geq 0, \kappa_T \geq 0$) erfüllen und die Äquivalenz von kanonischer und großkanonischer Statistik gewährleisten. Das heißt zum Beispiel, dass die *kanonisch* bestimmte freie Energie f und der *großkanonisch* abgeleitete Druck über die thermodynamische Relation

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -p \quad (4.259)$$

miteinander verknüpft sein müssen.

Wir werden im nächsten Abschnitt zunächst die Bedingungen für die Existenz der Grenzwerte (4.257), (4.258) herausarbeiten.

4.5.2 „Katastrophische“ Potentiale

Katastrophisch nennt man Wechselwirkungspotentiale, für die sich selbst bei endlichem Volumen V keine großkanonische Zustandssumme Ξ definieren lässt, sodass die im Anschluss an (4.258) formulierten Forderungen an den thermodynamischen Limes von vornherein nicht erfüllbar sind.

Wir beginnen mit einem Beispiel: Das Wechselwirkungspotential φ in der Hamilton-Funktion (4.254) sei konstant gleich $-u$ für Teilchenabstände $r_{ij} \leq a$ und sonst Null. Wir können dann für ein Kugelvolumen V_0 mit dem Radius $r_0 \leq a$ leicht die Zustandssumme hinschreiben:

$$Z_N(T, V_0) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V_0}{\lambda^3} \right)^N \exp \left(\frac{1}{2} \beta u N(N-1) \right).$$

$(1/2)N(N-1)$ ist die Anzahl der Paarwechselwirkungen bei N Teilchen. Der Integrand in der Definition (4.255) von Z_N ist positiv definit. Mit $V > V_0$ folgt deshalb

$$Z_N(T, V) \geq Z_N(T, V_0)$$

und für die großkanonische Zustandssumme sogar:

$$\Xi_z(T, V) \geq \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left(\frac{V_0}{\lambda^3} \right)^N \exp \left(\frac{1}{2} \beta u N(N-1) \right) = \infty.$$

4.5 Thermodynamischer Limes

Die Divergenz resultiert aus dem N^2 -Term im Argument der Exponentialfunktion. Ξ_z divergiert für alle $V \geq V_0$ und $z \neq 0$. Damit ist $\varphi(\mathbf{r})$ ein **Katastrophenpotential!**

Diese Aussage lässt sich verallgemeinern:

Satz 4.5.1

$\varphi(\mathbf{r})$ sei ein Wechselwirkungspotential mit den folgenden Eigenschaften:

1. $\varphi(\mathbf{r})$ stetig (also auch $\varphi(0)$ endlich!).
2. Es gibt mindestens eine Konfiguration

$$\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n \quad (n \text{ beliebig}),$$

für die

$$\sum_{i,j}^{1,\dots,n} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) < 0 \quad (4.260)$$

ist. (In der Summe sind die Diagonalterme $\varphi(0)$ enthalten!)

Dann divergiert die großkanonische Zustandssumme $\Xi_z(T, V)$ für hinreichend große V und alle $z \neq 0$. $\varphi(\mathbf{r})$ ist somit „katastrophisch“.

Beweis

Es existiere eine solche Konfiguration $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$. Wir betrachten dann einmal eine *spezielle Situation*, bei der jeweils k Teilchen in gewissen Umgebungen der $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ angesiedelt sind:

$$N = kn .$$

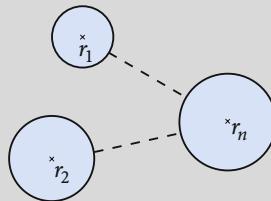


Abb. 4.42 Spezielle Teilchenkonfiguration zur Untersuchung, ob ein Paarpotential „katastrophisch“ ist oder nicht

In der *vollen* Definition der Zustandssumme Z_N wird über **alle** denkbaren Anordnungen integriert, die samt und sonders positive Beiträge liefern. Der skizzierte

Sonderfall führt deshalb lediglich zu einer unteren Schranke für Z_N . Die potentielle Energie $U(\mathbf{r})$ lässt sich für diesen Spezialfall wie folgt abschätzen:

$$\frac{1}{2}k(k-1)n\varphi(0) + \frac{1}{2}k^2 \sum_{i,j}^{i \neq j} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \approx \frac{k^2}{2} \sum_{i,j}^{1, \dots, n} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) < 0.$$

Der erste Summand stellt die Wechselwirkungen innerhalb der Cluster dar und nutzt die Stetigkeit von φ aus. Der zweite Summand enthält die Wechselwirkungen von Teilchen aus verschiedenen Clustern. Die rechte Seite ist wegen 2. negativ und wegen 1. endlich. In jedem Fall gilt:

$$U(\mathbf{r}) \approx -k^2 b = -N^2 \frac{b}{n^2}; \quad b > 0.$$

Im Teilvolumen V_0 , bestehend aus den n Clustern, gilt also:

$$Z_N(T, V_0) \approx \frac{1}{N!} \left(\frac{V_0}{\lambda^3} \right)^N \exp \left(\beta b \frac{N^2}{n^2} \right),$$

$$Z_N(T, V) \geq Z_N(T, V_0), \quad \text{falls } V \geq V_0.$$

Wegen des Quadrats der Teilchenzahl in der Exponentialfunktion divergiert wie im obigen Beispiel die großkanonische Zustandssumme Ξ_z für jedes $z \neq 0$! Damit ist die Behauptung bewiesen.

Katastrophisches Verhalten scheint sich also offenbar immer dann einzustellen, wenn sich beliebig viele Teilchen in einem beschränkten Gebiet zusammenziehen lassen. *Physikalische* Potentiale sollten so etwas wie einen abstoßenden „hard core“ besitzen.

Beispiel

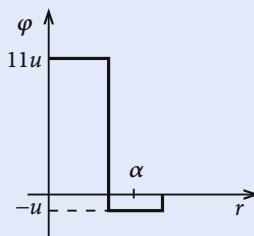


Abb. 4.43 Beispiel für ein Paarpotential mit „hard core“, das dennoch „katastrophisch“ ist

In dem skizzierten Potentialverlauf denke man sich die Ecken etwas *abgerundet*, sodass φ stetig ist. Dann könnte φ das Potential eines Festkörpers mit Wechselwirkungen nur zwischen nächsten Nachbarn simulieren. Die Konfiguration $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ möge einem Teilstück eines kubisch flächenzentrierten Gitters entsprechen. Jedes Gitteratom hat dann 12 nächste Nachbarn im Abstand a :

$$\sum_{i,j}^{1,\dots,n} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = n\varphi(0) + 12n\varphi(a) = 11nu - 12nu < 0 .$$

Nach dem eben bewiesenen Satz ist also auch dieses $\varphi(r)$ *katastrophisch*. Die Abstoßung im Nullpunkt ist noch zu schwach.

4.5.3 „Stabile“ Potentiale

Für ein **stetiges** $\varphi(r)$ – damit auch $\varphi(0)$ endlich – muss in Anlehnung an den im letzten Abschnitt bewiesenen Satz gelten, um die Konvergenz der großkanonischen Zustandssumme zu gewährleisten:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,\dots,n} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \geq 0 \quad \forall n \quad \text{und} \quad \forall \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n . \quad (4.261)$$

Diese Forderung erweist sich als hinreichende Bedingung für ein *physikalisch brauchbares* Potential. Man erkennt nämlich, wenn man die Diagonalterme auf die rechte Seite der Ungleichung bringt,

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \geq -\frac{1}{2} N \varphi(0) ,$$

dass es eine endliche Konstante B gibt, mit der die potentielle Energie wie folgt abgeschätzt werden kann:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \geq -NB \quad \forall N , \quad \forall \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n . \quad (4.262)$$

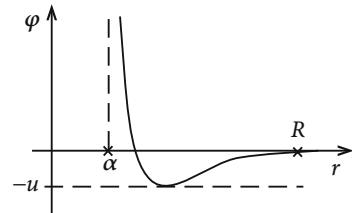
Das ist die **Grundbedingung für stabile Potentiale**. Die kanonische Zustandssumme besitzt dann eine obere Schranke,

$$Z_N(T, V) \leq \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta B} \right)^N ,$$

sodass die großkanonische Zustandssumme auf jeden Fall konvergiert:

$$\Xi_z(T, V) \leq \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(z \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta B} \right)^N = \exp \left(z \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta B} \right) < \infty .$$

Abb. 4.44 Typischer Verlauf eines Teilchen-Wechselwirkungspotentials



$\Xi_z(T, V)$ ist in einem solchen Fall für das endliche System für alle Werte der Fugazität z und der Temperatur T wohldefiniert.

Für stetige Potentiale φ ist die Bedingung (4.261) nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig, um *stabil* zu sein. Es gibt jedoch auch unstetige, stabile Potentiale, zum Beispiel solche mit einem „*hard core*“ und einer effektiv endlichen Reichweite R . Jedes (klassischen) Teilchen kann dann nur mit einer Maximalzahl n anderer Teilchen wechselwirken. Diese entspricht der Anzahl der Teilchen (*Kugeln vom Radius a*), die in das Volumen $(4\pi/3)R^3$ hineinpassen. Für alle $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ gilt somit:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \geq -Nnu . \quad (4.263)$$

Das „*hard core*“-Potential ist also stabil!

4.5.4 Kanonische Gesamtheit

Ab jetzt beschränken wir unsere Betrachtungen auf wechselwirkende Teilchensysteme, die die folgenden Bedingungen erfüllen:

1. $\varphi(\mathbf{r})$ stabil,
2. $\varphi(\mathbf{r}) \leq 0$ für $r \geq R$.

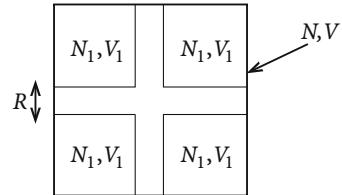
R sei dabei irgendeine typische, mikroskopische Länge. Für nicht-stabile Potentiale ist keine Statistische Physik möglich. Aber selbst bei stabilem $\varphi(\mathbf{r})$ müssen wir uns fragen, ob in jedem Fall der *thermodynamische Limes* existiert. Diese Frage soll zunächst für die kanonische Gesamtheit untersucht werden. Dabei interessiert vor allem die freie Energie pro Teilchen. Existiert die Grenzwertfunktion (4.257)?

$$f(T, v) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty \\ V/N \rightarrow v}} f_N(T, V) .$$

Um dies zu untersuchen, konstruieren wir uns zunächst eine *passende* Folge $V \rightarrow \infty$. Das Ausgangsvolumen V sei ein Würfel, in dem sich N Teilchen befinden. Die Zustandssumme ist dann von der Form (4.255). Im nächsten Schritt werden die N Teichen zu

4.5 Thermodynamischer Limes

Abb. 4.45 Würfelschachtelung zur Demonstration der Grenzwertfunktion der freien Energie in der kanonischen Gesamtheit



gleichen Teilen N_1 auf 8 kleinere Würfel V_1 ($N = 8N_1$) verteilt, die sich in den Ecken des Ausgangswürfels befinden. Zwischen den *Unterwürfeln* liegen nicht ausgefüllte *Korridore* der Breite R . Wenn wir in (4.255) ausschließlich über die Unterwürfel integrieren, so erhalten wir eine untere Schranke für Z_N , da wegen $8V_1 < V$ der positive Integrand über ein kleineres Volumen integriert wird. Ferner wird durch die Forderung $N_1 = \text{const}$ in jedem Würfel V_1 der Konfigurationsraum weiter eingeschränkt. Schließlich unterdrücken wir noch die Wechselwirkungen zwischen Teilchen aus verschiedenen Würfeln. Wegen Bedingung 2 gilt für diese $\varphi(\mathbf{r}) \leq 0$, da $r \geq R$ ist. Also ist die Exponentialfunktion $\exp(-\beta\varphi(\mathbf{r}))$ größer als 1. Ihre Vernachlässigung macht die Abschätzung der Zustandssumme Z_N nach unten noch sicherer. Wenn aber keine Wechselwirkungen zwischen den *Unterwürfeln* existieren, dann faktorisiert ihre Zustandssumme. Man beachte, dass die korrekte Boltzmann-Abzählung (1.129) wegen der fehlenden Kontakte zwischen den Unterwürfeln $(N_1!)^{-8}$ anstatt $(N!)^{-1}$ als Faktor vor dem Zustandssummenintegral in (4.255) erfordert. (Nur die Vertauschung zweier Teilchen aus demselben Unterwürfel liefert keinen neuen Zustand; s. Begründung nach (1.129).) Wir erhalten demnach die Abschätzung:

$$Z_{N=8N_1}(T, V) > (Z_{N_1}(T, V_1))^8.$$

Dies bedeutet auch

$$\exp(-\beta N f_N(T, V)) > \exp(-8\beta N_1 f_{N_1}(T, V_1)),$$

sodass die freie Energie pro Teilchen bei der Unterteilung anwächst:

$$f_N(T, V) < f_{N_1}(T, V_1).$$

Die *Stabilität* des Wechselwirkungspotentials $\varphi(\mathbf{r})$ hat nach (4.262)

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \geq -NB \quad (\text{B endlich})$$

und damit

$$Z_N(T, V) \leq \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta B} \right)^N$$

zur Folge. N sei so groß, dass die *Stirling-Formel* ($\ln N! \approx N(\ln N - 1)$) anwendbar ist:

$$-\beta N f_N(T, V) = \ln Z_N(T, V) \leq N(\beta B + 1) + N \ln \left(\frac{V}{\lambda^3 N} \right).$$

Insgesamt haben wir damit die folgende Abschätzung für die freie Energie gefunden:

$$-B - k_B T \left[1 + \ln \left(\frac{V}{\lambda^3 N} \right) \right] \leq f_N(T, V) < f_{N_1}(T, V_1) .$$

Wenn wir nun den **thermodynamischen Limes** als Sequenz von Würfeln in der oben beschriebenen *Schachtelung* verstehen,

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad V/N \rightarrow v \quad (\text{endlich}),$$

so stellt sich die freie Energie $f_N(T, V)$ als eine nach unten beschränkte, monoton fallende Funktion dar. Damit ist bewiesen, dass die **Grenzwertfunktion** $f(T, v)$ (4.257) für alle Potentiale, die die beiden eingangs formulierten Bedingungen erfüllen, **existiert!**

Dem Leser sei es zur Übung überlassen, zu zeigen, dass die geschilderte *Würfelsequenz* das Verhältnis V/N tatsächlich gegen ein endliches Teilchenvolumen v streben lässt. – Der Existenzbeweis für $f(T, v)$ wurde hier nur für die spezielle Würfelschachtelung durchgeführt. Er enthält allerdings bereits alles Wesentliche. Auf die Verallgemeinerung auf beliebige Volumina beim Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ soll deshalb hier verzichtet werden.

Wir müssen uns aber noch mit den **Stabilitätskriterien der kanonischen Gesamtheit** befassen:

$$C_V \geq 0; \quad \kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \geq 0 . \quad (4.264)$$

Das die Wärmekapazität betreffende Kriterium wurde mit (1.148) bereits für jedes endliche System bewiesen. Die zweite Bedingung ist mit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \leq 0 \quad (4.265)$$

identisch und besagt, dass f als Funktion von v **konvex** sein muss. Dies wiederum bedeutet, dass für alle $0 \leq \lambda \leq 1$ gelten sollte:

$$f(\lambda v_1 + (1 - \lambda)v_2) \leq \lambda f(v_1) + (1 - \lambda)f(v_2) . \quad (4.266)$$

Zum Beweis modifizieren wir den obigen Gedankengang dahingehend, dass wir zwar die selbe Würfelschachtelung vornehmen, jedoch vier der Würfel mit \widehat{N}_1 Teilchen und die anderen vier mit \widehat{N}_2 Teilchen füllen:

$$N = 4\widehat{N}_1 + 4\widehat{N}_2 .$$

Dann führen dieselben Überlegungen wie oben zu der Abschätzung

$$Z_N(T, V) \geq (Z_{\widehat{N}_1}(T, V_1))^4 (Z_{\widehat{N}_2}(T, V_1))^4 ,$$

4.5 Thermodynamischer Limes

und gleichbedeutend damit zu:

$$f_N(T, V) \leq \frac{4\widehat{N}_1}{N} f_{\widehat{N}_1}(T, V_1) + \frac{4\widehat{N}_2}{N} f_{\widehat{N}_2}(T, V_1) .$$

Im *thermodynamischen Limes*,

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{\widehat{N}_1} &\longrightarrow v_1 ; \quad \frac{V_1}{\widehat{N}_2} \longrightarrow v_2 , \\ \frac{4\widehat{N}_1}{N} = \frac{\frac{\widehat{N}_1}{V_1}}{\frac{\widehat{N}_1}{V_1} + \frac{\widehat{N}_2}{V_1}} &\longrightarrow \frac{\frac{1}{v_1}}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}} = \frac{v_2}{v_1 + v_2} , \\ \frac{4\widehat{N}_2}{N} &\longrightarrow \frac{v_1}{v_1 + v_2} , \end{aligned}$$

folgt somit für die freie Energie pro Teilchen:

$$\lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty \\ V/N \rightarrow v}} f_N(T, V) \equiv f(T, v) \leq \frac{v_2}{v_1 + v_2} f(T, v_1) + \frac{v_1}{v_1 + v_2} f(T, v_2) .$$

Als aufeinander folgende Glieder der Würfelschachtelung haben V/N und $V_1/\frac{1}{2}(\widehat{N}_1 + \widehat{N}_2)$ natürlich denselben Grenzwert v . Andererseits gilt aber auch:

$$\frac{V_1}{\frac{1}{2}(\widehat{N}_1 + \widehat{N}_2)} \longrightarrow \frac{2}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}} = \frac{2v_1v_2}{v_1 + v_2} .$$

Damit lautet die obige Ungleichung:

$$f\left(T, \frac{2v_1v_2}{v_1 + v_2}\right) \leq \frac{v_2}{v_1 + v_2} f(T, v_1) + \frac{v_1}{v_1 + v_2} f(T, v_2) .$$

Setzt man

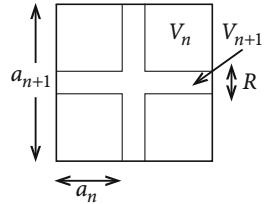
$$\lambda = \frac{v_2}{v_1 + v_2} ,$$

so ergibt sich exakt (4.266). Die *Grenzwertfunktion* $f(T, v)$ ist also in der Tat als Funktion von v konvex. Die Stabilitätskriterien (4.264) sind damit erfüllt.

4.5.5 Großkanonische Gesamtheit

Bezüglich des Wechselwirkungspotentials treffen wir dieselben Voraussetzungen wie zu Beginn von Abschn. 4.5.4. Für den Übergang in den *thermodynamischen Limes* benutzen

Abb. 4.46 Volumenschachtelung zur Untersuchung des thermodynamischen Limes in der großkanonischen Gesamtheit



wir ferner dieselbe Volumenschachtelung, allerdings nun mit **variablen** Teilchenzahlen in den Würfeln. Da nach wie vor *Korridore* der Breite R ausgespart und Wechselwirkungen zwischen Teilchen verschiedener Würfel vernachlässigt werden, gilt die folgende Ungleichung:

$$Z_N(T, V) > \sum_{N_1, \dots, N_8}^{\sum_i N_i = N} Z_{N_1}(T, V_1) \cdots Z_{N_8}(T, V_1).$$

Wir multiplizieren diesen Ausdruck mit z^N und summieren über alle Teilchenzahlen von 0 bis ∞ . Durch diese Summation wird die Nebenbedingung $\sum_i N_i = N$ redundant:

$$\begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) &> \sum_{N_1, \dots, N_8=0}^{\infty} z^{N_1+N_2+\dots+N_8} Z_{N_1}(T, V_1) \cdots Z_{N_8}(T, V_1) \\ &= \left[\sum_{N_1=0}^{\infty} z^{N_1} Z_{N_1}(T, V_1) \right]^8. \end{aligned}$$

Hierfür können wir auch schreiben:

$$\Xi_z(T, V) = \exp(\beta V p_V(T, z)) > (\Xi_z(T, V_1))^8 = \exp(8\beta V_1 p_{V_1}(T, z)). \quad (4.267)$$

Im Sinne der Würfelschachtelung lässt sich aus diesem Ergebnis für den Druck die Ungleichung

$$p_{V_{n+1}}(T, z) > \frac{8V_n}{V_{n+1}} p_{V_n}(T, z) \quad (4.268)$$

ablesen. V_n ist das Volumen des Würfels im n -ten Schritt der Schachtelung. Man entnimmt der Abb. 4.46:

$$a_{n+1} = 2a_n + R.$$

Dies bedeutet:

$$\frac{8V_n}{V_{n+1}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{R}{2a_n}\right)^3} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1. \quad (4.269)$$

Das Ungleichheitszeichen in (4.267) resultiert im Wesentlichen aus den nicht berücksichtigten Wechselwirkungen zwischen Teilchen aus verschiedenen Würfeln. Deren prozentualer Anteil an der Gesamtzahl der Wechselwirkungen ist aber in jedem Schritt praktisch

4.6 Mikroskopische Theorie des Phasenübergangs

derselbe, sodass wegen (4.269) bei hinreichend großem n anstelle von (4.268) sogar

$$p_{V_{N+1}}(T, z) > p_{V_n}(T, z)$$

gelten muss. Andererseits hatten wir ganz allgemein für stabile Potentiale

$$\Xi_z(T, V) \leq \exp\left(z \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta B}\right)$$

gefunden, wobei B irgendeine endliche Konstante ist. Dies hat für den Druck

$$p_V(T, z) = \frac{1}{V\beta} \ln \Xi_z(T, V) \leq \frac{1}{\beta} \frac{z}{\lambda^3} e^{\beta B}$$

zur Folge. Die rechte Seite der Ungleichung bleibt vom Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ unbetroffen, sodass $p_V(T, z)$ eine nach oben beschränkte, monoton wachsende Funktion ist. Die *Grenzwertfunktion*

$$p(T, z) = \lim_{V \rightarrow \infty} p_V(T, z) \quad (4.270)$$

existiert also.

Die Stabilitätskriterien der großkanonischen Gesamtheit sind aufgrund von Schwankungsformeln bereits für endliche Systeme erfüllt. So haben wir zum Beispiel mit (1.199) $\kappa_T \geq 0$ bewiesen.

4.6 Mikroskopische Theorie des Phasenübergangs

Wenn wir zum Abschluss dieses Kapitels zusammenfassen sollten, was denn nun wirklich einen Phasenübergang ausmacht, so böte sich die folgende qualitative Definition an:

Phasenübergang \iff Singularität, Nicht-Analytizität oder Diskontinuität einer *relevanten* thermodynamischen Funktion, die ansonsten analytisch ist.

Eine *Theorie der Phasenübergänge* besteht deshalb in einer Untersuchung, ob thermodynamische Funktionen stückweise analytisch sind, und in einer Diskussion der Natur etwaiger Singularitäten. Die *vollständige* Theorie muss in der Lage sein, makroskopische Phänomene wie Kondensation, spontane Magnetisierung, ... als Folge mikroskopischer (atomarer) Wechselwirkungen zu deuten. Wir wollen in diesem letzten Kapitel einen Vorschlag von C. N. Yang und T. D. Lee (Phys. Rev. 87, 404 (1952)) diskutieren, der akzeptabel erscheint; von dem man aber nicht weiß, ob er den einzigen Zugang zum Phänomen *Phasenübergang* darstellt und ob er wirklich das gesamte, sehr komplexe Problem abdeckt.

4.6.1 Endliche Systeme

Wir konzentrieren unsere Überlegungen auf ein

- ▶ klassisches System aus N Teilchen im Volumen V

mit der Hamilton-Funktion:

$$H = T(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) .$$

$\varphi(r)$ sei eine Paarwechselwirkung mit „hard core“. Es handelt sich also auf jeden Fall um ein *stabiles* Potential. Die großkanonische Zustandssumme existiert und konvergiert für alle Werte der Fugazität $z = \exp(\beta\mu)$:

$$\Xi_z(T, V) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} z^n Z_N(T, V) . \quad (4.271)$$

Für den Druck des Systems hatten wir in (1.180)

$$p = \frac{1}{V\beta} \ln \Xi_z(T, V) \quad (4.272)$$

gefunden, während das *spezifische Volumen* $v = V/\langle N \rangle$ in (1.168) berechnet wurde:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_z(T, V) = \beta z \frac{\partial}{\partial z} p . \quad (4.273)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen muss z eliminiert werden, um zur **Zustandsgleichung**

$$p = p(T, v)$$

zu gelangen. Wann zeigt diese ein ungewöhnliches Verhalten, das auf einen *Phasenübergang* hindeuten könnte? Die Zustandssumme selbst konvergiert für alle z , ist insbesondere endlich. Dann kann aber nur bei den Nullstellen von Ξ_z etwas passieren, bei denen der Logarithmus divergiert ($\ln \Xi_z \rightarrow -\infty$). Demzufolge konstatieren wir:

- ▶ Nullstellen von $\Xi_z(T, V) \iff$ Phasenübergang.

Wo liegen diese und wo finden wir sie? Da $\varphi(r)$ ein „hard core“-Potential ist, können wir uns die (klassischen) Teilchen als *harte Kugeln* vorstellen. Das bedeutet aber, dass es eine maximale Teilchenzahl $N^*(V)$ gibt, die in das (endliche) Volumen V hineinpasst. Für $N > N^*$ wird $U(r) = \infty$ und damit

$$Z_N(T, V) \equiv 0 , \quad \text{falls } N > N^*(V) .$$

4.6 Mikroskopische Theorie des Phasenübergangs

Abb. 4.47 Paarwechselwirkungspotential mit „hard core“

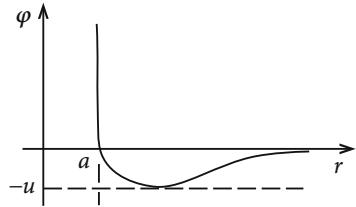


Abb. 4.48 Nullstellenverteilung der großkanonischen Zustandssumme eines endlichen Systems als Funktion der Fugazität z

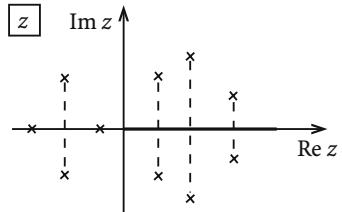
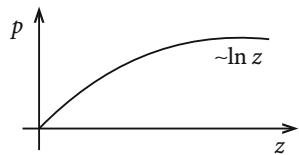


Abb. 4.49 Druck als Funktion der Fugazität für ein endliches System



Die großkanonische Zustandssumme ist also ein Polynom in z vom Grad N^* :

$$\Xi_z(T, V) = 1 + zZ_1(T, V) + z^2Z_2(T, V) + \dots + z^{N^*}Z_{N^*}(T, V). \quad (4.274)$$

Nun ist aber die kanonische Zustandssumme Z_N positiv definit, d. h., alle Koeffizienten des Polynoms sind positiv. Wir stellen deshalb fest:

- $\Xi_z(T, V)$ hat **keine reelle, positive Nullstelle**, solange V endlich ist.

Die N^* Nullstellen des Polynoms sind entweder *negativ reell* oder aber *paarweise konjugiert komplex*. Im *physikalischen Gebiet*

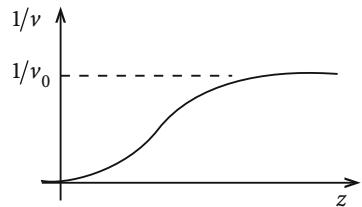
$$0 \leq z = e^{\beta\mu} < \infty$$

gibt es keine Nullstelle. Dies zwingt uns zu der Aussage

- In einem endlichen System gibt es keinen Phasenübergang.

Um dies noch weiter zu untermauern, konstruieren wir die *Zustandsgleichung eines endlichen Systems*. Der Druck p ist nach (4.272) im *physikalischen Gebiet* $0 \leq z < \infty$ positiv und monoton wachsend mit z , da Ξ_z ein Polynom in z mit lauter positiven Koeffizienten darstellt. Wegen $\Xi_{z=0} \equiv 1$ ist $p(z=0) = 0$. Für große z dominiert die höchste Potenz des

Abb. 4.50 Reziprokes spezifisches Volumen als Funktion der Fugazität für ein endliches System



Polynoms,

$$\Xi_z(T, V) \xrightarrow[z \rightarrow \infty]{} z^{N^*} Z_{N^*}(T, V),$$

sodass sich nach (4.272) der Druck p zu

$$p \rightarrow \frac{1}{V\beta} [N^* \ln z + \ln Z_{N^*}] \xrightarrow[z \rightarrow \infty]{} \frac{N^*}{V\beta} \ln z$$

abschätzen lässt. Für das *spezifische Volumen* v bleibt nach (4.273)

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} z \frac{1}{\Xi_z} \frac{\partial}{\partial z} \Xi_z$$

auszuwerten. Der Nenner besitzt keine Nullstellen im *physikalischen Gebiet*. Damit ist auch $1/v$ analytisch in einem Gebiet, das die reelle positive Achse enthält. – Wir untersuchen die Ableitung von $1/v$ nach z :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v} &= \frac{1}{V} \left[\frac{1}{\Xi_z} \sum_N Nz^{N-1} Z_N - z \frac{1}{\Xi_z^2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \Xi_z \right)^2 + \frac{z}{\Xi_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Xi_z \right] \\ &= \frac{1}{V} \left[\frac{\langle N \rangle}{z} - z \frac{1}{z^2} \langle N \rangle^2 + \frac{1}{z} \langle N(N-1) \rangle \right] \\ &= \frac{1}{Vz} [\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]. \end{aligned}$$

Offensichtlich ist auch $1/v$ eine monoton wachsende Funktion von z :

$$z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v} = \frac{1}{V} \left((N - \langle N \rangle)^2 \right) \geq 0. \quad (4.275)$$

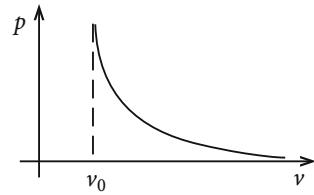
Wegen $\Xi_{z=0} \equiv 1$ gilt wie beim Druck p :

$$\frac{1}{v}(z=0) = 0.$$

Asymptotisch ergibt sich:

$$\frac{1}{v} = \beta z \frac{\partial}{\partial z} p \xrightarrow[z \rightarrow \infty]{} \beta z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{N^*}{V\beta} \ln z \right) = \frac{N^*}{V} = \frac{1}{v_0}.$$

Abb. 4.51 Druck-Volumen-Isotherme eines endlichen Systems



v_0 ist das minimale spezifische Volumen, das kleinstmögliche Volumen pro Teilchen.

Wir haben festgestellt, dass $p(z)$ und $v^{-1}(z)$ beide in einer Umgebung der positiven, reellen Achse analytisch und monoton wachsend sind. Deshalb existieren auch die jeweiligen Umkehrfunktionen, zum Beispiel $z = z(v^{-1})$. Ohne sie explizit zu bestimmen, wissen wir, dass $z(v^{-1})$ eine monoton wachsende Funktion von v^{-1} im Intervall $0 \leq v^{-1} \leq v_0^{-1}$ ist. Somit ist z als Funktion von v im Bereich $v_0 \leq v < \infty$ monoton fallend. Dieses überträgt sich auf den Druck bzw. die Zustandsgleichung des Systems: $p(v)$ ist stetig und monoton fallend für $v_0 \leq v < \infty$. Die Zustandsgleichung zeigt keinerlei Besonderheiten. Anzeichen eines Phasenübergangs sind nicht zu erkennen.

Wir formulieren ein **Fazit**:

1. Es ist nicht leicht, für ein endliches V , sei es noch so groß, einen Phasenübergang zu erkennen, wenn man die Zustandsgleichung nicht explizit zur Verfügung hat:

► **Phasenübergang \iff Grenzeigenschaft.**

Diese Tatsache drängte sich bereits bei der Diskussion des *Fluktuations-Dissipations-Theorems* (4.16) auf, dort allerdings nur im Zusammenhang mit Phasenübergängen zweiter Ordnung.

2. Will man einen Phasenübergang erkennen, so hat man das betreffende System im **thermodynamischen Limes**

zu untersuchen, was die nicht-triviale Frage aufwirft, ob dieser für p und v überhaupt existiert:

$$p(T, z) = \lim_{V \rightarrow \infty} p_V(T, z), \quad (4.276)$$

$$\frac{1}{v}(T, z) = \beta \lim_{V \rightarrow \infty} z \frac{\partial}{\partial z} p_V(T, z). \quad (4.277)$$

Nach Abschn. 4.5 hängt die Antwort von der Gestalt des Wechselwirkungspotentials ab. Keine Schwierigkeiten ergeben sich für klassische Systeme mit „hard core“-Potentialen.

3. Wenn im Experiment, zum Beispiel am horizontalen Teilstück der p - v -Isothermen, ein Phasenübergang erster Ordnung erkannt wird, so kann dennoch p im Übergangsgebiet bei endlichem V nicht streng konstant sein, da p eine analytische Funktion von v ist. Es könnte aber die Ableitung $\partial p / \partial v$ in diesem Gebiet so extrem klein sein, dass

Abb. 4.52 p - V -Isotherme eines realen Gases mit Phasenübergang erster Ordnung

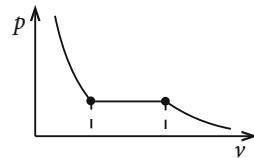
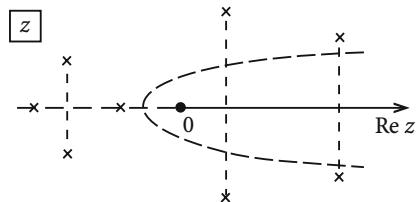


Abb. 4.53 z -Nullstellenverteilung der großkanonischen Zustandssumme eines endlichen Systems



makroskopisch der Unterschied zu $p = \text{const}$ nicht erkennbar ist. Das Experiment würde dann auf *Phasenübergang* entscheiden, während es für die Theorie keine einfache Möglichkeit gäbe, das an der Zustandssumme zu erkennen. Dazu wäre eine explizite Berechnung von $p = p(v)$ notwendig!

4.6.2 Die Sätze von Yang und Lee

Was kann sich im *thermodynamischen Limes* gegenüber dem endlichen System ändern?

1. Die Zahl der Nullstellen nimmt zu, da der Grad $N^*(V)$ des Polynoms Ξ_z gegen unendlich strebt.
2. Die Positionen der Nullstellen in der komplexen z -Ebene ändern sich.
3. Zunächst isolierte Nullstellen können sich zu kontinuierlichen Verteilungen zusammenlagern.
4. Einzelne Punkte der reellen z -Achse können zu Häufigkeitspunkten der Nullstellenmenge von Ξ_z werden.

Von entscheidender Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die *Sätze von Yang und Lee*, die wir hier ohne Beweis angeben:

Satz 4.6.1

Für ein stabiles Wechselwirkungspotential $\varphi(r)$ existiert die Grenzfunktion

$$F_\infty(z, T) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi_z(T, V) = \beta p(z, T) \quad (4.278)$$

für alle $z > 0$, also im gesamten *physikalischen Gebiet*. Sie ist unabhängig von der Gestalt der Volumina beim Grenzübergang und stellt eine **stetige, nicht abnehmende** Funktion von z dar.

Satz 4.6.2

G_1 sei ein einfach zusammenhängendes Gebiet der komplexen z -Ebene, das einen Abschnitt der positiv-reellen z -Achse enthält, aber **keine** Nullstelle von $\Xi_z(T, V)$. Dann gilt:

1. $(1/V) \ln \Xi_z(T, V) \xrightarrow[V \rightarrow \infty]{} F_\infty(z, T)$ konvergiert **gleichmäßig** für alle z aus dem Innern von G_1 !
2. $F_\infty(z, T)$ **analytisch** in G_1 !

Der Beweis zu Satz 4.6.1 wurde im Wesentlichen in Abschn. 4.5.5 geführt. Wir diskutieren hier die **Folgerungen** aus diesen beiden Sätzen:

1. Wegen der gleichmäßigen Konvergenz lassen sich Grenzübergang $\lim_{V \rightarrow \infty}$ und Ableitung $\partial/\partial z$ miteinander vertauschen. Damit ist auch $1/v$ in G_1 analytisch, d. h. beliebig oft differenzierbar:

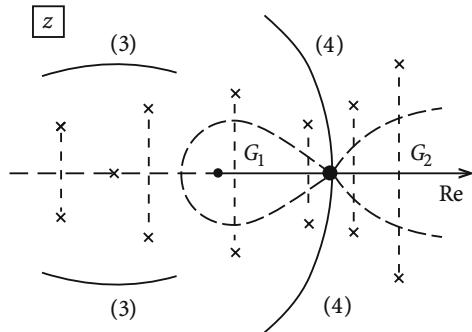
$$\beta p(z, T) = F_\infty(z, T), \quad (4.279)$$

$$v^{-1}(z, T) = z \frac{\partial}{\partial z} F_\infty(z, T). \quad (4.280)$$

Mit der Aussage von Satz 4.6.1 und denselben Überlegungen wie im letzten Abschnitt zum endlichen System findet man, dass die Zustandsgleichung keinerlei Besonderheit im Gebiet G_1 aufweist. Es gibt **keinen** Phasenübergang in G_1 !

2. Als **Phase** des Systems lässt sich die Menge aller thermodynamischen Zustände auffassen, die einem $z > 0$ aus dem Innern von G_1 entsprechen.
3. Unter welchen Bedingungen ist überhaupt ein **Phasenübergang** möglich? Im *thermodynamischen Limes* können sich die Ξ_z -Nullstellen so verschieben, dass ein z_0 ($0 \leq z_0 < \infty$) zum Häufungspunkt dieser Nullstellen wird (s. Abb. 4.54). Der Punkt z_0 trennt damit zwei Gebiete G_1 und G_2 von der Art, wie sie in Satz 2 gemeint sind. z_0 ist als Randpunkt weder im Innern von G_1 noch im Innern von G_2 , sodass zwar Satz 4.6.1 für z_0 noch zutrifft, Satz 4.6.2 aber nicht. Dies bedeutet, dass $p(z, T)$ in z_0 noch stetig ist, möglicherweise dort aber nicht mehr analytisch, d. h. nicht beliebig oft differenzierbar (s. Abb. 4.55).

Abb. 4.54 „Denkbare“
z-Nullstellenverteilung
der großkanonischen
Zustandssumme eines ther-
modynamischen Systems im
thermodynamischen Limes



4. Illustration:

$v^{-1}(z, T)$ muss tatsächlich **alle** Werte zwischen den Punkten a und b annehmen, da $v^{-1}(z, T)$ eine Grenzfunktion für $V \rightarrow \infty$ darstellt und weil v^{-1} für jeden endlichen Wert von V eine stetige, nicht abnehmende Funktion von z ist.

5. Denkbar wäre auch:

$$\frac{\partial^v p(z, T)}{\partial z^v} \text{ stetig in } z_0 \text{ für } v = 0, 1, \dots, n-1,$$

$$\frac{\partial^n p(z, T)}{\partial z^n} \text{ unstetig in } z_0.$$

Das Resultat wäre ein Phasenübergang *höherer Ordnung*. Auch Singularitäten in irgend-einer Ableitung können vorkommen. Der Typ des Phasenübergangs ist also durch das analytische Verhalten von $p(z)$ bei z_0 bestimmt.

Um die Korrektheit der *Yang-Lee-Theorie* des Phasenübergangs zu beweisen oder zu widerlegen, müsste die großkanonische Zustandssumme Ξ_z für reale Systeme explizit gerechnet

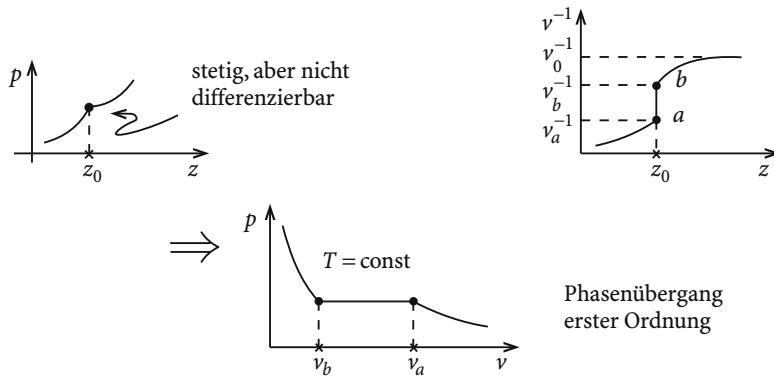


Abb. 4.55 Illustration eines Phasenübergangs erster Ordnung

werden, was jedoch praktisch immer unsere mathematischen Möglichkeiten übersteigt. Deswegen sind einfache Modelle interessant.

4.6.3 Mathematisches Modell eines Phasenübergangs

Zur Illustration der *Yang-Lee-Theorie* betrachten wir ein völlig abstraktes Modell zunächst ohne jeden Anspruch auf irgendeinen Bezug zu einem realen System. Dieses fiktive System besitze die großkanonische Zustandssumme:

$$\Xi_z(V) = (1+z)^V \frac{1-z^{V+1}}{1-z}. \quad (4.281)$$

Beim Übergang in den *thermodynamischen Limes* soll das Volumen V in passenden Einheiten gemessen werden, sodass wir es als ganzzahlig annehmen können:

$$V = 1, 2, 3, \dots \rightarrow \infty.$$

Setzen wir die bekannten Reihenentwicklungen

$$\frac{1-z^{V+1}}{1-z} = \sum_{k=0}^V z^k; \quad (1+z)^V = \sum_{q=0}^V \binom{V}{q} z^q$$

in (4.281) ein und sortieren nach Potenzen von z , so nimmt Ξ_z eine *fast vertraute* Gestalt an:

$$\Xi_z(V) = \sum_{N=0}^{2V} z^N Z_N(V) \quad (4.282)$$

$$Z_N(V) = \begin{cases} \sum_{k=0}^N \binom{V}{k} & \text{falls } 0 \leq N \leq V \\ \sum_{k=N-V}^V \binom{V}{k} & \text{falls } V \leq N \leq 2V. \end{cases} \quad (4.283)$$

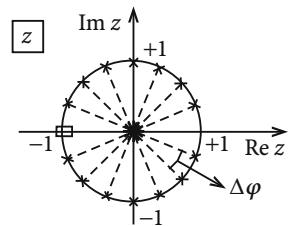
Die Temperaturabhängigkeit der *kanonischen Zustandssumme* Z_N soll beim Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ keine Rolle spielen und wird deshalb im Modell nicht explizit berücksichtigt.

- ▶ Wo liegen die Ξ_z -Nullstellen?

An (4.281) liest man ab:

1. $z = -1$: V -fache Nullstelle,
2. $z = \sqrt[V+1]{1} \implies z_n = e^{i\varphi_n}$ mit $\varphi_n = \frac{2\pi}{V+1}n$, $n = 1, 2, \dots, V$; V einfache Nullstellen.

Abb. 4.56 Nullstellenverteilung der großkanonischen Zustandssumme im mathematischen Modell



Ξ_z ist ein Polynom $2V$ -ten Grades, besitzt also $2V$ Nullstellen, die sämtlich auf dem Einheitskreis in der komplexen z -Ebene mit Winkelabständen

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{V+1} \quad (4.284)$$

anzutreffen sind. $z = +1$ ist **keine** Nullstelle, da nach der Regel von l'Hospital

$$\lim_{z \rightarrow +1} \frac{1 - z^{V+1}}{1 - z} = \lim_{z \rightarrow +1} \frac{-(V+1)z^V}{-1} = V+1 \neq 0$$

ist. Es liegt also **keine** Nullstelle auf der positiv-reellen Achse (*physikalisches Gebiet*), solange es sich um ein *endliches* System handelt ($V < \infty$). **Es gibt also keinen Phasenübergang im „endlichen“ System!**

Wir untersuchen nun den **thermodynamischen Limes**. Die beiden der reellen z -Achse nächstgelegenen Nullstellen z_1 und z_V haben von dieser den Winkelabstand

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{V+1} \xrightarrow[V \rightarrow \infty]{} 0 ,$$

der im unendlich großen System zu Null wird. Das gilt auch für alle anderen Winkelabstände zwischen benachbarten Nullstellen. Im thermodynamischen Limes bilden die Nullstellen somit eine **kontinuierliche Belegung des Einheitskreises**, die bis an die positiv-reelle Achse heranreicht. Nach der allgemeinen Theorie ist also

- ▶ bei $z = +1$ ein Phasenübergang möglich!

Wir haben im Folgenden zu untersuchen, ob dem tatsächlich so ist, und wenn ja, von welcher Art dieser Phasenübergang sein wird.

Zunächst berechnen wir den **Druck p** des Systems im **thermodynamischen Limes** mithilfe von (4.279):

$|z| < 1$:

$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi_z(V) &= \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\ln(1+z) + \frac{1}{V} \ln(1-z^{V+1}) - \frac{1}{V} \ln(1-z) \right] \\ &= \ln(1+z) . \end{aligned}$$

$|z| > 1$:

$$\begin{aligned}\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi_z(V) &= \ln(1+z) + \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \left(\ln z^V + \ln \frac{1 - \frac{1}{z^{V+1}}}{1 - \frac{1}{z}} \right) \\ &= \ln(1+z) + \ln z.\end{aligned}$$

Der Druck $p(z)$ wird offenbar durch zwei verschiedene analytische Funktionen dargestellt, von denen keine bei $z = +1$ eine Besonderheit aufweist:

$$\beta p(z) = \begin{cases} \ln(1+z) & \text{für } |z| < 1, \\ \ln z (1+z) & \text{für } |z| > 1. \end{cases} \quad (4.285)$$

Wie vom ersten Satz der Yang-Lee-Theorie gefordert, ist $p(z)$ für alle $0 \leq z < \infty$, auch für $z = +1$, stetig und nicht-abnehmend.

Zur Berechnung des **spezifischen Volumens** nehmen wir Formel (4.280):

$$v(z) = \left(\beta z \frac{\partial}{\partial z} p(z) \right)^{-1}.$$

Man findet leicht mit (4.285):

$$v(z) = \begin{cases} \frac{1+z}{z} & \text{für } |z| < 1, \\ \frac{1+z}{1+2z} & \text{für } |z| > 1. \end{cases} \quad (4.286)$$

Hieran erkennen wir bereits, dass bei $z = +1$ in der Tat ein **Phasenübergang** vorliegt:

$$\lim_{\substack{|z| \rightarrow 1 \\ |z| > 1}} v(z) = \frac{2}{3} \neq \lim_{\substack{|z| \rightarrow 1 \\ |z| < 1}} v(z) = 2.$$

Ferner überprüft man leicht, dass für alle positiv-reellen z $v(z)$ eine monoton fallende Funktion von z ist:

$$\frac{d}{dz} v(z) < 0$$

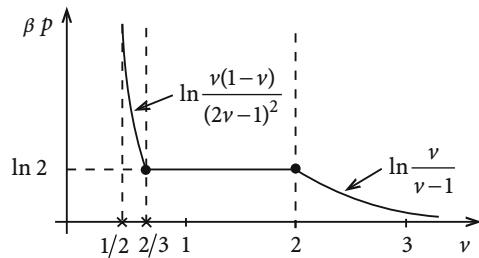
Wegen $v(z) \rightarrow \frac{1}{2}$ für $|z| \rightarrow \infty$ gibt es ein

- ▶ *minimales spezifisches Volumen: $v_0 = 1/2$.*

Dies bedeutet:

$$\begin{aligned}|z| < 1 &\iff v \geq 2: \text{ „Gas“}, \\ |z| > 1 &\iff v_0 \leq v \leq \frac{2}{3}: \text{ „Flüssigkeit“}.\end{aligned} \quad (4.287)$$

Abb. 4.57 Phasenübergang erster Ordnung im mathematischen Modell



Bleibt schließlich noch die **Zustandsgleichung** auszuwerten:

Gasphase ($|z| < 1$):

$$\nu = \frac{1+z}{z} \implies 1+z = \frac{\nu}{\nu-1} .$$

Das wird in (4.285) eingesetzt:

$$p = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\nu}{\nu-1} . \quad (4.288)$$

Für $\nu \rightarrow \infty$ verschwindet der Druck.

Flüssige Phase:

$$\nu = \frac{1+z}{1+2z} \implies z = \frac{1-\nu}{2\nu-1} , \quad 1+z = \frac{\nu}{2\nu-1} .$$

Das ergibt den Druck:

$$p = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\nu(1-\nu)}{(2\nu-1)^2} . \quad (4.289)$$

Der Druck wird unendlich groß, wenn sich ν dem minimalen Volumen $\nu_0 = 1/2$ nähert. In beiden Phasen ist p als Funktion von ν monoton fallend. Der Sättigungsdruck beim Phasenübergang ($z = +1$) beträgt nach (4.285):

$$\beta p(1) = \ln 2 .$$

Unser Modell erfüllt also alle Details der allgemeinen Theorie mit einem Phasenübergang erster Ordnung, der eine verblüffende Ähnlichkeit mit dem des realen Gas-Flüssigkeits-Systems aufweist.

4.6.4 Aufgaben

Aufgabe 4.6.1

Betrachten Sie die Möglichkeit eines Phasenübergangs im eindimensionalen Ising-Modell mit ferromagnetischer Kopplung ($J > 0$) im Rahmen der Yang-Lee-Theorie.

1. Stellen Sie die kanonische Zustandssumme $Z_N(T, B_0)$ als Funktion der *Fugazität* $z = \exp(2\beta b)$ mit $b = g\mu_B B_0$ dar. Der hier an sich unbedeutende Faktor $g\mu_B$ ist das mit dem Ising-Spin verknüpfte magnetische Moment. Warum ist die Variable z hier sinnvoll?
2. Bestimmen Sie die Nullstellenverteilung $\{z_n\}$ der Zustandssumme des endlichen Systems.
3. Was wird aus der Nullstellenverteilung im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$)? Wie erkennt man, dass im eindimensionalen Ising-Modell kein Phasenübergang auftreten kann?

Aufgabe 4.6.2

Es seien $\{z_n\}$ die (komplexen) Nullstellen der großkanonischen Zustandssumme $\Xi_z^{(II)}(T, K)$ des Gittergases II. Für das Paarpotential gelte $\varphi_{II}(i, j) \geq 0$ für alle Parzellen i, j . (Notationen wie in Abschn. 4.4.6).

1. Warum müssen je zwei der (nicht-reellen) Nullstellen konjugiert komplex sein?
2. Zeigen Sie, dass mit z_n auch z_n^{-1} Nullstelle der großkanonischen Zustandssumme ist.
3. Da die $\{z_n\}$ und die $\{z_n^{-1}\}$ jeweils einen vollständigen Satz an Nullstellen bilden, muss es einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Sätzen geben. Die nahe liegendste Annahme wäre, für jedes n z_n mit $1/z_n$ oder mit $1/z_n^*$ zu identifizieren (s. Aufgabe 4.6.1). Welche der beiden Annahmen wäre denkbar und was würde daraus für die Nullstellenverteilung in der komplexen z -Ebene folgen?
4. Gehen Sie von der Gültigkeit der Annahme in Teil 3.) aus, um zu zeigen, dass das Gittergas unabhängig von der Reichweite der Wechselwirkung und auch unabhängig von der Dimension des Systems für $\mu \neq 0$ **keinen** Phasenübergang besitzen kann!
5. Kann es im Ising-Modell beliebiger Gitterdimension im endlichen Feld $B_0 \neq 0$ einen Phasenübergang geben?

Kontrollfragen

Zu Abschnitt 4.1

1. Was versteht man unter dem Begriff *Phase*?
2. Was besagt die Gibbsche Phasenregel?
3. Wie lautet die Clausius-Clapeyron-Gleichung? Auf welchen Typ Phasenübergang ist sie anwendbar?
4. Was versteht man *nach Ehrenfest* unter der *Ordnung* eines Phasenübergangs?
5. Wann ist eine Funktion $f(x)$ *konkav*, wann *konvex*? Was kann in dieser Hinsicht über $G(T, p)$ ausgesagt werden?
6. Wie manifestiert sich ein Phasenübergang erster Ordnung in der Volumenabhängigkeit der freien Energie F ?
7. Wie sieht das Phasendiagramm des Magneten in der B_0 - T -Ebene aus?
8. Wie drückt sich ein Phasenübergang erster Ordnung im magnetischen System in der m -Abhängigkeit der freien Energie aus?
9. Wie verhält sich die Wärmekapazität $C_{H=0}$ des Supraleiters bei der kritischen Temperatur?
10. Was versteht man unter *kontinuierlichen* und *diskontinuierlichen* Phasenübergängen?
11. An welchen Messgrößen lassen sich kontinuierliche Phasenübergänge experimentell beobachten?
12. Welche Bedeutung hat der *Ordnungsparameter*?
13. Welcher Ordnungsparameter bestimmt den Gas-Flüssigkeits-Übergang?
14. Was versteht man unter der Korrelationsfunktion einer physikalischen Größe x ?
15. Was stellt die *Korrelationslänge* $\xi(T)$ dar?
16. Welcher Zusammenhang kann im Rahmen des Ising-Modells zwischen isothermer Suszeptibilität χ_T und Spinkorrelation g_{ij} hergestellt werden?
17. Was folgt aus der Divergenz von χ_T beim Phasenübergang zweiter Ordnung für die Korrelationsfunktion g_{ij} ? 41
18. Wie verhält sich $\xi(T)$ für $T \rightarrow T_C$?
19. In welchem Temperaturbereich etwa treten Gesetzmäßigkeiten in Kraft, die man als *kritische Phänomene* bezeichnet?

Zu Abschnitt 4.2

1. Wie sind kritische Exponenten definiert? Zu welchem Typ Phasenübergang werden sie eingeführt?
2. Welcher physikalischen Größe sind die kritischen Exponenten ν und ν' zugeordnet?
3. Was besagt die Universalitätshypothese?
4. Welche Situationen kann der kritische Exponent 0 beschreiben?
5. Durch welche Parameter wird die Universalität der kritischen Exponenten eingeschränkt?

6. Welche thermodynamisch exakten Exponentenungleichungen kennen Sie?
7. Was versteht man unter dem *Homogenitätspostulat* bzw. der *Skalenhypothese*?
8. Worin besteht die Grundidee der Kadanoff-Konstruktion?
9. Welche Konsequenz hat die thermodynamische Äquivalenz von *Einzelspin-* und *Blockspinbild* bezüglich der freien Enthalpie?
10. Wie geht die Gitterdimension d in das Homogenitätspostulat ein?
11. Was versteht man unter den Skalengesetzen?
12. Was sind die wichtigsten Konsequenzen der Skalenhypothese?
13. Über welche Eigenschaft welcher Funktion lassen sich Skalengesetze für die kritischen Exponenten ν , ν' und η ableiten?

Zu Abschnitt 4.3

1. Wie lautet der *Landau-Ansatz* für die freie Enthalpie im kritischen Bereich eines Phasenübergangs zweiter Ordnung?
2. Könnten Sie einige Kritikpunkte bezüglich des *Landau-Ansatzes* benennen?
3. Welche Beziehung besteht zwischen der *Antwort* des Ordnungsparameters auf *äußere Störungen* und den inneren Fluktuationen des Systems, ausgedrückt durch die Korrelationsfunktion des Ordnungsparameters?
4. Welche Struktur besitzt die Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ des Ordnungsparameters in der Landau-Theorie?
5. Welche Zahlenwerte besitzen die kritischen Exponenten der Landau-Theorie?
6. Welcher Zusammenhang besteht im kritischen Bereich zwischen der Suszeptibilität χ_T und der Korrelationslänge ξ ?
7. Welche allgemeine Voraussetzung muss für die Anwendbarkeit der Landau-Theorie erfüllt sein?
8. Worin besteht die wesentliche Aussage des Ginzburg-Kriteriums?
9. Was versteht man unter einem Langevin-Paramagneten? Durch welchen Hamilton-Operator wird er beschrieben?
10. Von welcher Struktur ist die kanonische Zustandssumme des Paramagneten?
11. Welche Gestalt besitzt die Brillouin-Funktion? Welcher Zusammenhang besteht zur Magnetisierung?
12. Welche charakteristischen Eigenschaften der Brillouin-Funktion kennen Sie?
13. Für welchen Grenzfall ist die Brillouin-Funktion mit der klassischen Langevin-Funktion identisch?
14. Welches charakteristische Hochtemperaturverhalten zeigt die Suszeptibilität des Paramagneten?
15. In welcher Form wird im Hamilton-Operator des Heisenberg-Modells die Teilchenwechselwirkung berücksichtigt?
16. Was versteht man unter einer *Molekularfeldnäherung*?
17. Wie sieht der Heisenberg-Hamilton-Operator in der Molekularfeldnäherung aus? Wie unterscheidet er sich von dem eines Paramagneten?

18. Spielt die Gitterdimension d eine Rolle beim Phasenübergang *Ferro- \longleftrightarrow Paramagnetismus* in der Molekularfeldnäherung des Heisenberg-Modells?
19. Was besagt das Curie-Weiß-Gesetz? Wie ist die *paramagnetische Curie-Temperatur* definiert?
20. Welcher Bezug besteht zwischen der Molekularfeldnäherung des Heisenberg-Modells und der allgemeinen Landau-Theorie?
21. Wie unterscheiden sich die kritischen Exponenten der Molekularfeldnäherung von denen der Landau-Theorie?
22. Inwiefern kann man das van der Waals-Modell des realen Gases als Molekularfeldnäherung auffassen?
23. Welche physikalische Bedeutung hat die *Paarkorrelation* $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$?
24. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Kompressibilität κ_T und der Paarkorrelation $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$?
25. Wie ist der *statische Strukturfaktor* $S(\mathbf{q})$ definiert?
26. Was ist und wie erklärt sich *kritische Opaleszenz*?
27. Welche Gestalt hat der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ in der *Ornstein-Zernike-Näherung*?
28. Kann die Ornstein-Zernike-Theorie explizite Zahlenwerte für die kritischen Exponenten v und v' liefern?
29. Wie lässt sich die Korrelationslänge ξ experimentell bestimmen?

Zu Abschnitt 4.4

1. Wodurch unterscheiden sich die Hamilton-Operatoren des Heisenberg-, XY- und Ising-Modells?
2. Worin besteht die Modellvorstellung des Ising-Modells?
3. Wie viele Eigenzustände besitzt eine eindimensionale Kette aus N Ising-Spins?
4. Wie lässt sich aus der Spinkorrelation $\langle S_i S_j \rangle$ die Magnetisierung des Ising-Systems berechnen?
5. Gibt es einen Phasenübergang im eindimensionalen Ising-Modell?
6. Welcher Zusammenhang besteht zwischen *Transfermatrix* und *Transferfunktion*?
7. Wie lässt sich die Zustandssumme des $d = 1$ -Ising-Modells durch die Transfermatrix ausdrücken?
8. Welchen qualitativen Verlauf zeigen die M - B_0 -Isothermen des eindimensionalen Ising-Modells?
9. Was spricht dafür, was dagegen, dass eindimensionale Ising-System als einen Ferromagneten mit $T_C = 0^+$ zu interpretieren?
10. Aus welcher einfachen Gleichung bestimmt sich die kritische Temperatur des $d = 2$ -Ising-Modells?
11. Wie lauten die kritischen Exponenten α und β des $d = 2$ -Ising-Modells?

Zu Abschnitt 4.5

1. Wie wird der *thermodynamische Limes* für ein N -Teilchen-System im Volumen V vollzogen?
2. Wofür ist der thermodynamische Limes unerlässlich?
3. Wann nennt man ein Wechselwirkungspotential *katastrophisch*? Was bedeutet das?
4. Unter welchen Bedingungen ist ein stetiges Potential $\varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ *katastrophisch*?
5. Was versteht man unter einem *stabilen* Potential?
6. Was ist die Grundbedingung für ein *stabiles* Potential?
7. Sind „*hard core*“-Potentiale *stabil*?
8. Wie lauten die *Stabilitätskriterien* der kanonischen Gesamtheit?
9. Warum muss im thermodynamischen Limes die freie Energie pro Teilchen eine *konvexe* Funktion des Teilchenvolumens v darstellen?

Zu Abschnitt 4.6

1. Wie manifestiert sich ein Phasenübergang in der großkanonischen Zustandssumme?
2. Welche funktionale Gestalt nimmt $\Xi_z(T, V)$ an für ein Teilchensystem mit „*hard core*“-Wechselwirkungspotential im endlichen Volumen V ?
3. Warum kann es in einem endlichen System keinen Phasenübergang geben?
4. Welchen Verlauf zeigt die p - v -Isotherme eines Teilchensystems mit „*hard core*“-Wechselwirkung im endlichen Volumen V ?
5. Wie erklärt sich die *Diskrepanz*, dass im Experiment Phasenübergänge in stets endlichen Systemen beobachtet werden, während die Theorie dieses ausschließt?
6. Worin bestehen die wesentlichen Änderungen bezüglich des *Phasenübergangs* beim Wechsel des *endlichen* Systems in den *thermodynamischen Limes*?
7. Was beinhalten die *Sätze von Yang und Lee*?
8. Was versteht man in der *Yang-Lee-Theorie* unter einer *Phase*?
9. Unter welchen Bedingungen ist ein *Phasenübergang* möglich?
10. Was legt den Typ des Phasenübergangs fest?

Lösungen der Übungsaufgaben

Abschnitt 1.1.3

Lösung zu Aufgabe 1.1.1

- Trick: Wir fassen zunächst p_1 und p_2 als unabhängige Variable auf und setzen am Schluss der Rechnung $p_1 + p_2 = 1$!

$$\begin{aligned}\langle N_1 \rangle &= p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} p_1^{N_1} p_2^{N-N_1} \Big|_{p_1+p_2=1} \\ &= p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} (p_1 + p_2)^N \Big|_{p_1+p_2=1} = N p_1 (p_1 + p_2)^{N-1} \Big|_{p_1+p_2=1} = N p_1 ,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle N_1^2 \rangle &= p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} \left[p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} (p_1 + p_2)^N \right] \Big|_{p_1+p_2=1} = \left[p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} N p_1 (p_1 + p_2)^{N-1} \right] \Big|_{p_1+p_2=1} \\ &= \left[N p_1 (p_1 + p_2)^{N-1} + N(N-1) p_1^2 (p_1 + p_2)^{N-2} \right] \Big|_{p_1+p_2=1} \\ &= N p_1 + N(N-1) p_1^2 .\end{aligned}$$

Quadratische Schwankung:

$$\overline{\Delta N_1} = \sqrt{\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2} = \sqrt{N p_1 (1 - p_1)} .$$

Für $p_1 = 0$ und $p_1 = 1$ ist die Schwankung natürlich Null. Ansonsten wächst sie mit N über alle Grenzen.

Relative Schwankung:

$$\frac{\overline{\Delta N_1}}{\langle N_1 \rangle} = \sqrt{\frac{1-p_1}{Np_1}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 .$$

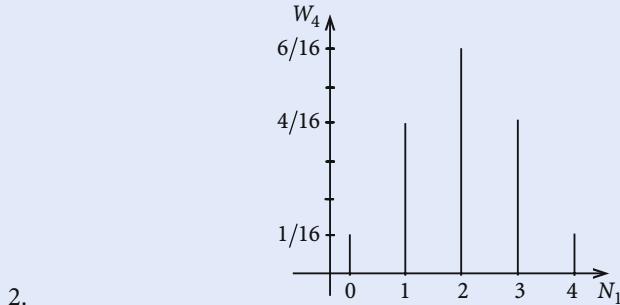


Abb. A.1

$$p_1 = p_2 = \frac{1}{2} ,$$

$$w_4(0) = w_4(4) = \frac{1}{16} ,$$

$$w_4(1) = w_4(3) = \frac{4}{16} ,$$

$$w_4(2) = \frac{6}{16} .$$

3.

$$\langle N_1 \rangle = \frac{1}{2} 10^{23} ; \quad \overline{\Delta N_1} = \frac{1}{2} 10^{11,5} ,$$

$$\frac{\overline{\Delta N_1}}{\langle N_1 \rangle} = 10^{-11,5} ,$$

$$w_N(10^{23}) = \left(\frac{1}{2}\right)^{10^{23}} = 2^{-10^{23}} \approx 0 .$$

Lösung zu Aufgabe 1.1.2

$$S = \ln m! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \cdots + \ln m = \sum_{n=1}^m \ln n .$$

S: Fläche unter der Treppenkurve. Offensichtlich gilt die Abschätzung:

$$\int_2^m dx \ln(x-1) \leq S \leq \int_1^m dx \ln x .$$

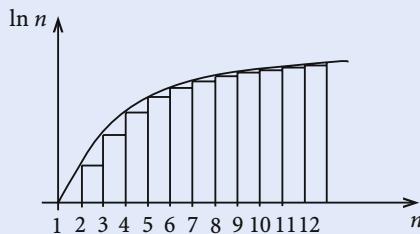


Abb. A.2

Die Integrale lassen sich leicht auswerten:

$$\begin{aligned} \int_2^m dx \ln(x-1) &= \int_1^{m-1} dy \ln y = [\ln y - y]_1^{m-1} \\ &= (m-1) \ln(m-1) - (m-1) + 1 \\ &= (m-1)(\ln(m-1) - 1) + 1 , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_1^m dx \ln x &= [x \ln x - x]_1^m = m(\ln m - 1) + 1 \\ \implies (m-1)(\ln(m-1) - 1) &\leq S - 1 \leq m(\ln m - 1) ; \\ m \rightarrow \infty : \quad S &\rightarrow m(\ln m - 1) . \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.1.3

$$N_1 \ll N, \quad p_1 \ll 1.$$

Abschätzung:

$$\frac{N!}{(N - N_1)!} = N(N - 1)(N - 2) \cdots (N - N_1 + 1) \approx N^{N_1},$$

$$\ln p_2^{N-N_1} = (N - N_1) \ln(1 - p_1) \approx N \ln(1 - p_1) \approx -Np_1 = -\langle N_1 \rangle$$

$$\implies p_2^{N-N_1} \approx \exp(-\langle N_1 \rangle),$$

$$p_1^{N_1} = \left(\frac{\langle N_1 \rangle}{N} \right)^{N_1}$$

$$\implies w_N(N_1) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} p_1^{N_1} p_2^{N-N_1} \approx \frac{\langle N_1 \rangle^{N_1}}{N_1!} e^{-\langle N_1 \rangle}.$$

Lösung zu Aufgabe 1.1.4

p = Wahrscheinlichkeit, dass ein **bestimmter** Fehler auf einer **bestimmten** Seite erscheint.

$$= \frac{1}{500} \quad (\text{gleiche } a \text{ priori-Wahrscheinlichkeit}),$$

N = gesamte Fehlerzahl = 500

\implies Mittelwert pro Seite:

$$\langle N_1 \rangle = Np = 1.$$

Poisson-Verteilung:

$$w_N(N_1) \approx \frac{1}{N_1!} e^{-1}.$$

1. $w_N(0) = e^{-1} = 0,368.$
2. $w_N(N_1 \geq 3) = 1 - w_N(0) - w_N(1) - w_N(2) = 1 - 0,368 - 0,368 - 0,184 = 0,080$
(eigentlich erstaunlich gering!).

Lösung zu Aufgabe 1.1.5

1. Es gibt $N!$ Möglichkeiten, N Kugeln auf N Schachteln zu verteilen. Die erste Kugel hat N Möglichkeiten, die zweite dann noch $N - 1$, die dritte $N - 2$, usw. Wir fragen uns, wie viele *paarweise verschiedenen* Belegungen es für die k roten Schachteln gibt. Unter den $N!$ Verteilungsmöglichkeiten gibt es natürlich eine Reihe von solchen, die sich nur durch Vertauschen von Kugeln zwischen den k roten Schachteln und/oder zwischen den $N - k$ blauen Schachteln unterscheiden. Diese sollen jeweils nur einmal gezählt werden. Die Zahl der paarweise verschiedenen Belegungen der roten Schachteln ist deshalb:

$$\alpha_N(k) = \frac{N!}{k!(N-k)!}.$$

Alle diese sind gleich wahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Satz von k Kugeln gerade in den k roten Schachteln anzutreffen, ist somit:

$$w_k^N = \frac{1}{\alpha_N(k)} = \frac{k!(N-k)!}{N!}.$$

2. Wir betrachten wieder einen bestimmten Satz von k Kugeln. Wie berechnet ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich alle in roten Schachteln befinden, gleich w_k^N . Jede andere Belegung der roten Schachteln kommt mit derselben Wahrscheinlichkeit vor. Im nächsten Schritt sollen von den k herausgegriffenen Kugeln $k' < k$ in den roten Schachteln sein, die anderen $k - k'$ dagegen in blauen Schachteln. Es gibt $\alpha_k(k')$ Möglichkeiten, k' Objekte über k Plätze zu verteilen, und $\alpha_{N-k}(k-k')$ Möglichkeiten für die anderen $k - k'$ Objekte auf den verbleibenden $N - k$ Plätzen. Es gibt also

$$\alpha_k(k') \cdot \alpha_{N-k}(k - k')$$

Realisierungen, um von den k vorgegebenen Kugeln k' in roten und $k - k'$ in blauen Schachteln unterzubringen. Jede Realisierung erscheint nach 1. mit der Wahrscheinlichkeit w_k^N . Die Wahrscheinlichkeit, aus einer ausgewählten Gruppe von k Kugeln vorgegebene k' Kugeln in roten und die anderen $k - k'$ in blauen Schachteln zu finden, ist somit:

$$\begin{aligned} w_{k'}^N(k) &= w_k^N \alpha_k(k') \cdot \alpha_{N-k}(k - k') \\ &= \frac{k!(N-k)!}{N!} \frac{k!}{k'!(k-k')!} \frac{(N-k)!}{(k-k')!(N-2k+k')!} \end{aligned}$$

3. Die von der Lottogesellschaft gezogenen Zahlen entsprechen den $k = 6$ „roten Schachteln“. Von den von mir getippten $k = 6$ Zahlen gehen $k' < 6$ in die „roten

Schachteln“, sind also „Treffer“. $k - k' = 6 - k'$ gehen in die „blauen Schachteln“ gehörigen also zu den $N - k = 49 - 6 = 43$ nicht gezogenen Zahlen („Nieten“).

(a) Sechs Richtige:

$$k' = k : w_6^{49}(6) = w_6^{49} = \frac{6!43!}{49!} \approx 7.15 \cdot 10^{-8}$$

(b) Fünf Richtige:

$$k' = k - 1 : w_5^{49}(6) = w_6^{49} \cdot \frac{6!}{5!1!} \frac{43!}{1!42!} = w_6^{49} \cdot 258 \approx 0.185 \cdot 10^{-4}$$

(c) Vier Richtige:

$$k' = k - 2 : w_4^{49}(6) = w_6^{49} \cdot \frac{6!}{4!2!} \frac{43!}{2!41!} = w_6^{49} \cdot 13545 \approx 0.968 \cdot 10^{-3}$$

(d) Drei Richtige:

$$k' = k - 3 : w_3^{49}(6) = w_6^{49} \cdot \frac{6!}{3!3!} \frac{43!}{3!40!} = w_6^{49} \cdot 246820 \approx 0.0176$$

Lösung zu Aufgabe 1.1.6

1. $(4, 0), (3, 1), (2, 2), (1, 3), (0, 4)$.
2. Realisierungsmöglichkeiten (1.1):

$$\Gamma_4(n_a, n_b) = \frac{4!}{n_a! n_b!} .$$

$$\Gamma_4(4, 0) = 1: |aaaa\rangle$$

$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$

Teilchen 1234

$$\Gamma_4(3, 1) = 4: |aaab\rangle$$

$$|aaba\rangle$$

$$|abaa\rangle$$

$$|baaa\rangle$$

$$\Gamma_4(2,2) = 6: |aab\bar{b}\rangle$$

$$|\bar{b}baa\rangle$$

$$|ab\bar{a}b\rangle$$

$$|\bar{b}aba\rangle$$

$$|\bar{a}bba\rangle$$

$$|\bar{b}aab\rangle$$

$$\Gamma_4(1,3) = 4: |abbb\rangle$$

$$|\bar{b}abb\rangle$$

$$|\bar{b}bab\rangle$$

$$|\bar{b}bba\rangle$$

$$\Gamma_4(0,4) = 1: |\bar{b}bbb\rangle .$$

3. Gleiche *a priori*-Wahrscheinlichkeit für alle 16 *denkbaren* Zustände:

$$w(4,0) = w(0,4) = \frac{1}{16}; \quad w(3,1) = w(1,3) = \frac{4}{16}; \quad w(2,2) = \frac{6}{16}.$$

Abschnitt 1.2.5

Lösung zu Aufgabe 1.2.1

$$H(q,p) = E = \text{const} \implies \frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{\frac{2E}{m\omega^2}} = 1 .$$

Flächen konstanter Energie im Phasenraum sind ähnliche Ellipsen mit den Halbachsen:

$$p_0(E) = \sqrt{2mE}; \quad q_0(E) = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} .$$

Phasentrajektorie:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}; & \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} = -m\omega^2 q \\ \implies dq &= \frac{p}{m} dt . \end{aligned}$$

p aus der Ellipsengleichung:

$$\begin{aligned} p^2 &= p_0^2 \left(1 - \frac{q^2}{q_0^2} \right) \\ \implies dq &= \frac{p_0}{m} \sqrt{1 - \frac{q^2}{q_0^2}} dt . \end{aligned}$$

Variablentrennung:

$$\int_{q_1}^q \frac{dq'}{\sqrt{(1 - q'^2/q_0^2)}} = \frac{p_0}{m} \int_0^t dt' = \frac{p_0}{m} t , \quad \int \frac{dx}{\sqrt{a^2 - x^2}} = \arcsin \frac{x}{|a|} + c$$

$$\implies \frac{p_0}{m} t = q_0 \left[\arcsin \frac{q}{q_0} - \arcsin \frac{q_1}{q_0} \right]$$

$$\implies q(t) = q_0 \sin(\omega t + \epsilon(q_1, E)) ,$$

$\epsilon(q_1, E) = \arcsin \frac{q_1}{q_0}$: durch Anfangsbedingungen bei $t = 0$ festgelegt,

$$p^2 = \frac{p_0^2}{q_0^2} (q_0^2 - q^2) = m^2 \omega^2 q_0^2 \cos^2(\omega t + \epsilon(q_1, E))$$

$$\implies p(t) = p_0 \cos(\omega t + \epsilon(q_1, E)) .$$

Damit ist die Phasenprojektion bestimmt:

$$\pi(t | q_1, E) = \left(\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \sin(\omega t + \epsilon), \sqrt{2mE} \cos(\omega t + \epsilon) \right) .$$

Durch $q_1 = q(t = 0)$ als Anfangsbedingung und E ist auch der Anfangsimpuls p_1 bestimmt:

$$\pi(t | q_1, E) \longrightarrow \pi(t | q_1, p_1) = \pi(t | \pi(0)) .$$

$\pi(t)$ beschreibt die Bewegung des zur Zeit $t = 0$ bei $\pi(0) = (q_1, p_1)$ befindlichen Oszillators als Funktion der Zeit. Nach der Periode $\tau = 2\pi/\omega$ wurde **jeder** Punkt der $H(q, p) = E$ -Hyperfläche durchlaufen. Die Ergodenhypothese ist beim eindimensionalen harmonischen Oszillator also exakt!

Lösung zu Aufgabe 1.2.2

$$H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}); \quad \rho = \rho(H, t)$$

$$\implies \nabla \rho = \frac{\partial \rho}{\partial H} \nabla H .$$

Wegen

$$\begin{aligned}\nabla H &= \left(\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial q_s}, \frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_s} \right) \\ &= (-\dot{p}_1, \dots, -\dot{p}_s, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_s) , \\ \mathbf{v} &= (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_s, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_s)\end{aligned}$$

gilt

$$\mathbf{v} \cdot \nabla H = 0$$

und damit auch:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0 .$$

Dies bedeutet nach der Liouville-Gleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 .$$

Lösung zu Aufgabe 1.2.3

Für $\det F_t$ gilt wie für **jede** Determinante ((1.332), (1.336), Bd. 1):

$$\sum_{k=1}^{2s} a_{ik} U_{jk} = \delta_{ij} \det F^{(t,0)} .$$

Dabei sind

$$a_{ik} = \frac{\partial \pi_i(t)}{\partial \pi_k(0)} ; \quad U_{ik} = \frac{\partial (\det F^{(t,0)})}{\partial a_{ik}}$$

die Elemente der Determinante bzw. ihre algebraischen Komplemente ((1.327), Bd. 1). Damit bilden wir:

$$\frac{d}{dt} \det F^{(t,0)} = \sum_{i,k} \frac{\partial (\det F^{(t,0)})}{\partial a_{ik}} \frac{da_{ik}}{dt} = \sum_{i,k} U_{ik} \frac{da_{ik}}{dt} .$$

Für diesen Ausdruck benutzen wir:

$$\begin{aligned}\frac{da_{ik}}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \pi_i(t)}{\partial \pi_k(0)} \right) = \frac{\partial}{\partial \pi_k(0)} (\dot{\pi}_i(t)) \\ &= \sum_j \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_j(t)} \frac{\partial \pi_j(t)}{\partial \pi_k(0)} = \sum_j a_{jk} \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_j(t)}.\end{aligned}$$

Das wird oben eingesetzt:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \det F^{(t,0)} &= \sum_{ijk} U_{ik} a_{jk} \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_j(t)} = \sum_{i,j} \delta_{ij} \det F^{(t,0)} \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_j(t)} \\ &= \det F^{(t,0)} \sum_i \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_i(t)}, \\ \sum_i \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_i(t)} &= \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_j(t) \partial p_j(t)} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_j(t) \partial q_j(t)} \right) = 0.\end{aligned}$$

Es folgt also:

$$\frac{d}{dt} \det F^{(t,0)} = 0 \implies \det F^{(t,0)} = \det F^{(0,0)} = 1.$$

Damit ist die Behauptung bewiesen: $\Gamma_t = \Gamma_0 = 1$.

Lösung zu Aufgabe 1.2.4

1. Phasenvolumen:

$$\begin{aligned}\varphi(E) &= \alpha \iint_{H < E} dq dp \\ &= \alpha \cdot \text{Flächeninhalt der Phasenraumellipse (s. Aufgabe 1.2.1)} \\ &= \alpha \cdot \pi p_0 q_0 \\ &= \alpha \cdot \pi \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \\ \implies \varphi(E) &= \alpha \cdot \frac{2\pi}{\omega} E.\end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\Gamma(E) = \varphi(E + \Delta) - \varphi(E) = \alpha \cdot \frac{2\pi}{\omega} \Delta.$$

Es gilt:

$$\rho_0 = \frac{\alpha}{\Gamma(E)} = \frac{\omega}{2\pi\Delta} .$$

Normierte Dichteverteilungsfunktion:

$$\rho(q, p, t) \equiv \rho(q, p) = \begin{cases} \omega/2\pi\Delta & \text{falls } E < H(q, p) < E + \Delta , \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases}$$

2. Kinetische Energie:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \frac{\rho_0}{2m} \iint_{E < H < E + \Delta} dq dp p^2 , \\ \iint_{H < E} dq dp p^2 &= \int_{p^2 < 2mE} dp p^2 \int_{q^2 < \frac{2E}{m\omega^2} - \frac{p^2}{m^2\omega^2}} dq = \int_{-\sqrt{2mE}}^{+\sqrt{2mE}} dp p^2 2\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - \frac{p^2}{m^2\omega^2}} \\ &= \frac{2}{m\omega} \int_{-\sqrt{2mE}}^{+\sqrt{2mE}} dp p^2 \sqrt{2mE - p^2} . \end{aligned}$$

Formelsammlung:

$$\int dx x^2 \sqrt{a^2 - x^2} = \frac{x}{8} (2x^2 - a^2) \sqrt{a^2 - x^2} + \frac{a^4}{8} \arcsin \frac{x}{|a|} + c .$$

Damit ergibt sich:

$$\iint_{H < E} dq dp p^2 = \frac{2}{m\omega} \frac{4m^2 E^2}{8} (\arcsin 1 - \arcsin(-1)) = \frac{m\pi}{\omega} E^2 .$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \frac{\omega}{4\pi\Delta m} \frac{m\pi}{\omega} \{(E + \Delta)^2 - E^2\} = \frac{1}{4\Delta} \{2E\Delta + \Delta^2\} , \\ \langle T \rangle &= \frac{1}{2} E + \frac{1}{4} \Delta . \end{aligned}$$

Potentielle Energie:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \rho_0 \iint_{E < H < E + \Delta} dq dp q^2 ,$$

$$\begin{aligned}
\iint_{H < E} dq dp q^2 &= \int_{-\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}}^{+\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}} dq q^2 \int_{-\sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2}}^{+\sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2}} dp \\
&= 2 \int_{-\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}}^{+\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}} dq q^2 \sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2} \\
&= 2m\omega \int_{-\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}}^{+\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}} dq q^2 \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - q^2}.
\end{aligned}$$

Das ist derselbe Integraltyp wie der bei der Berechnung der mittleren kinetischen Energie:

$$\iint_{H < E} dq dp q^2 = 2m\omega \frac{1}{8} \frac{4E^2}{m^2\omega^4} (\arcsin 1 - \arcsin(-1)) = \frac{\pi E^2}{m\omega^3}.$$

Damit berechnen wir:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{\omega}{2\pi\Delta} \frac{\pi}{m\omega^3} \{(E + \Delta)^2 - E^2\} = \frac{1}{4\Delta} (2E\Delta + \Delta^2) = \frac{1}{2} E + \frac{1}{4} \Delta = \langle T \rangle.$$

Lösung zu Aufgabe 1.2.5

1.

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq x_0, \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\implies H = \frac{p^2}{2m} = E \iff p = \pm \sqrt{2mE} \quad \text{für } 0 \leq x \leq x_0.$$

2.

$$\varphi(E) = \alpha \int_0^{x_0} dq \int_{-\sqrt{2mE}}^{+\sqrt{2mE}} dp = \alpha 2x_0 \sqrt{2mE}.$$

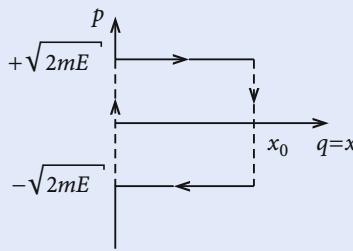


Abb. A.3

Lösung zu Aufgabe 1.2.6

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \begin{cases} \rho_0, & \text{falls } E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + \Delta, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

$$\rho_0 = \frac{\alpha}{\Gamma(E)}; \quad \Gamma(E) = \alpha \iint_{E < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E + \Delta} d^s q d^s p \quad (s = 2N),$$

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N H_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i), \quad \text{wobei}$$

$$H_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2), \quad \text{falls } 0 \leq q_{ix} \leq x_0 \quad \text{und} \quad 0 \leq q_{iy} \leq y_0.$$

Bei der Berechnung des Phasenvolumens

$$\varphi(E) = \alpha \iint_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E} d^{2N} q d^{2N} p$$

sind die Ortsintegrationen direkt ausführbar:

$$\varphi(E) = \alpha (x_0 y_0)^N \cdot V_{2N}; \quad V_{2N} \equiv \int \dots \int_{\sum_{i=1}^{2N} p_i^2 \leq 2mE} dp_1 dp_2 \dots dp_{2N}.$$

\$V_{2N}\$ ist das Volumen der \$2N\$-dimensionalen Kugel vom Radius \$\sqrt{2mE}\$. Mit Kugelkoordinaten findet man:

$$V_{2N} = \Omega_{2N} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp p^{2N-1} = \frac{\Omega_{2N}}{2N} (\sqrt{2mE})^{2N}.$$

Ω_{2N} : Oberfläche der $2N$ -dimensionalen Einheitskugel. Diese lässt sich über das Gauß-Integral im $2N$ -dimensionalen Raum bestimmen:

$$G_{2N} = \int d^{2N}x e^{-(x_1^2 + \dots + x_{2N}^2)} = \prod_{i=1}^{2N} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i e^{-x_i^2} = (\sqrt{\pi})^{2N} = \pi^N.$$

Alternativ mit Kugelkoordinaten:

$$G_{2N} = \int d^{2N}x e^{-x^2} = \Omega_{2N} \int_0^\infty dx x^{2N-1} e^{-x^2}.$$

Mit der Substitution $y = x^2 \rightsquigarrow dx = \frac{dy}{2\sqrt{y}}$ und der Definition der Gamma-Funktion ergibt sich:

$$G_{2N} = \frac{1}{2} \Omega_{2N} \int_0^\infty dy y^{N-1} e^{-y} = \frac{1}{2} \Omega_{2N} \Gamma(N) = \frac{1}{2} \Omega_{2N} (N-1)!$$

Vergleich der beiden Resultate für G_{2N} :

$$\Omega_{2N} = \frac{2\pi^N}{\Gamma(N)} = \frac{2\pi^N}{(N-1)!}.$$

Damit ist das Volumen der $2N$ -dimensionalen Kugel vom Radius $\sqrt{2mE}$ bestimmt:

$$V_{2N} = \frac{\pi^N}{N\Gamma(N)} (2mE)^N = \frac{\pi^N}{N!} (2mE)^N.$$

Einsetzen ergibt das Phasenvolumen und die gesuchte Normierungskonstante der mikrokanonischen Gesamtheit:

$$\begin{aligned} \varphi(E) &= \frac{\alpha}{N!} (2\pi m x_0 y_0)^N \cdot E^N \\ \Gamma(E) &= \varphi(E + \Delta) - \varphi(E) = \frac{\alpha}{N!} (2\pi m x_0 y_0 E)^N \left[\left(1 + \frac{\Delta}{E}\right)^N - 1 \right] \\ \rho_0 &= \frac{N!}{(2\pi m x_0 y_0 E)^N \left[\left(1 + \frac{\Delta}{E}\right)^N - 1 \right]}. \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.2.7

1. Bewegungsgleichung ((2.109), Bd. 1):

$$m\ddot{q} + \bar{\alpha}\dot{q} = 0 .$$

Lösung ((2.111), Bd. 1):

$$\begin{aligned} q(t) &= a_1 + a_2 \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{m}t\right) , \\ p(t) &= m\dot{q}(t) = -\bar{\alpha}a_2 \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{m}t\right) . \end{aligned}$$

Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} q(t=0) &= q_0; & p(t=0) &= p_0 \\ \implies p_0 &= -\bar{\alpha}a_2; & q_0 &= a_1 + a_2 , \\ a_2 &= -\frac{p_0}{\bar{\alpha}} ; & a_1 &= q_0 + \frac{p_0}{\bar{\alpha}} \\ \implies q(t) &= q_0 + \frac{p_0}{\bar{\alpha}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{m}t\right) \right] , \\ p(t) &= p_0 \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{m}t\right) . \end{aligned}$$

Phasenbahn:

$$p(t) + \bar{\alpha}q(t) = p_0 + \bar{\alpha}q_0 = \text{const} .$$

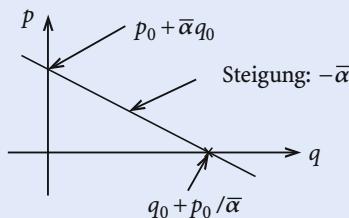


Abb. A.4

$$dq(t) dp(t) = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} dq(0) dp(0) = \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{\bar{\alpha}} [1 - \exp(-\frac{\bar{\alpha}}{m}t)] \\ 0 & \exp(-\frac{\bar{\alpha}}{m}t) \end{vmatrix} dq_0 dp_0$$

$$= \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{m}t\right) dq_0 dp_0$$

⇒ zeitlich veränderliches Phasenvolumen!

2. Bewegungsgleichung ((2.175), Bd. 1):

$$\ddot{q} + \frac{\bar{\alpha}}{m}\dot{q} + \omega^2 q = 0 .$$

Lösung bei schwacher Dämpfung ((2.174), Bd. 1):

$$q(t) = \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{2m}t\right) \left(q_0 \cos \omega t + \frac{2p_0 + \bar{\alpha}q_0}{2m\omega} \sin \omega t \right)$$

$$\Rightarrow \dot{q}(t) = \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{2m}t\right) \left[\left(\frac{2p_0 + \bar{\alpha}q_0}{2m} - \frac{\bar{\alpha}q_0}{2m} \right) \cos \omega t - \left(\frac{\bar{\alpha}}{2m} \frac{2p_0 + \bar{\alpha}q_0}{2m\omega} + q_0 \omega \right) \sin \omega t \right] ,$$

$$p(t) = \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{2m}t\right) \left[p_0 \cos \omega t - \left(\bar{\alpha} \frac{2p_0 + \bar{\alpha}q_0}{4m\omega} + mq_0 \omega \right) \sin \omega t \right] .$$

Kleine Reibung:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\alpha}}{m\omega} &\ll 1 \\ \Rightarrow q(t) &\approx \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{2m}t\right) \left(q_0 \cos \omega t + \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t \right) , \\ p(t) &\approx \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{2m}t\right) \left(p_0 \cos \omega t - mq_0 \omega \sin \omega t \right) . \end{aligned}$$

Daraus folgt mit $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$:

$$\frac{1}{2m}p^2(t) + \frac{1}{2}m\omega^2q^2(t) = \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{m}t\right) \left[\frac{1}{2m}p_0^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q_0^2 \right] = E_0 \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{m}t\right) .$$

Das ist eine *Ellipsengleichung* mit zeitabhängigen Halbachsen:

$$a = \sqrt{2mE_0} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{2m}t\right) ,$$

$$b = \sqrt{\frac{2E_0}{m\omega^2}} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}}{2m}t\right)$$

⇒ Phasenbahn: elliptische Spirale,

$$\begin{aligned}
 dq(t) dp(t) &= \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q_0, p_0)} dq_0 dp_0 \\
 &= \begin{vmatrix} \exp(-\frac{\tilde{\alpha}}{2m}t) \cos \omega t & \exp(-\frac{\tilde{\alpha}}{2m}t) \frac{1}{m\omega} \sin \omega t \\ -\exp(-\frac{\tilde{\alpha}}{2m}t) m\omega \sin \omega t & \exp(-\frac{\tilde{\alpha}}{2m}t) \cos \omega t \end{vmatrix} dq_0 dp_0 \\
 &= \exp(-\frac{\tilde{\alpha}}{m}t) dq_0 dp_0
 \end{aligned}$$

⇒ zeitlich veränderliches Phasenvolumen!

Lösung zu Aufgabe 1.2.8

Energie-Impuls-Beziehung eines relativistischen Teilchens ((2.63), Bd. 4):

$$cp = \sqrt{E^2 - m^2 c^4} .$$

Phasenvolumen:

$$\varphi(E) = \alpha \iint_{H \leq E} dq dp = \alpha V \frac{4\pi}{3} p^3(E) = \alpha V \frac{4\pi}{3} \left(\frac{E^2}{c^2} - m^2 c^2 \right)^{3/2} .$$

Lösung zu Aufgabe 1.2.9

Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, N Teilchen auf die beiden Niveaus zu verteilen und dabei die Energie $E = E(N_1, N_2)$ zu realisieren:

$$\Gamma_N(E) = \frac{N!}{N_1! N_2!} .$$

Stirling-Formel:

$$\ln N! \approx N(\ln N - 1) = N \ln \frac{N}{e} = \ln \left(\frac{N}{e} \right)^N \simeq N! \approx \left(\frac{N}{e} \right)^N$$

Damit lässt sich das Phasenvolumen $\Gamma_N(E)$ abschätzen:

$$\Gamma_N(E) \approx \frac{N^N}{N_1^{N_1} N_2^{N_2}} = \left(\frac{N}{N_1} \right)^{N_1} \left(\frac{N}{N_2} \right)^{N_2} = \left[\left(\frac{N}{N_1} \right)^{\frac{N_1}{N}} \left(\frac{N}{N_2} \right)^{\frac{N_2}{N}} \right]^N .$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} E &= (2N_1 - N) \varepsilon = (N - 2N_2) \varepsilon \\ \rightsquigarrow \frac{N_1}{N} &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon} \frac{E}{N} + 1 \right); \quad \frac{N_2}{N} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \frac{E}{N} \right) \rightsquigarrow \frac{N_i}{N} = f_i \left(\frac{E}{N} \right) \\ \rightsquigarrow I_N(E) &= \left[\mathcal{F} \left(\frac{E}{N} \right) \right]^N \quad \text{mit} \quad \mathcal{F} \left(\frac{E}{N} \right) = \left(\frac{1}{f_1} \right)^{f_1} \left(\frac{1}{f_2} \right)^{f_2}. \end{aligned}$$

$\frac{E}{N}$ ist eine intensive Variable. Deshalb folgt:

$$\ln I_N(E) \propto N.$$

Abschnitt 1.3.8

Lösung zu Aufgabe 1.3.1

1. Wir berechnen

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dy_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dy_N \exp(-(y_1^2 + \cdots + y_N^2))$$

auf zwei Weisen, zum einen durch Faktorisierung der e-Funktion,

$$I = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-y^2} \right)^N = \pi^{N/2},$$

zum anderen durch Einführung von Polarkoordinaten:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\infty} dR S_N(R) e^{-R^2} = \quad (\text{isotropes Problem}) \\ &= NC_N \int_0^{\infty} dR R^{N-1} e^{-R^2} \stackrel{(x=R^2)}{=} \frac{1}{2} NC_N \int_0^{\infty} dx x^{(N/2)-1} e^{-x} \\ \implies I &= \frac{1}{2} NC_N \Gamma \left(\frac{N}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\implies C_N = \frac{2\pi^{N/2}}{N\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}.$$

Gamma-Funktion:

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x), \quad \Gamma(1) = 1; \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}.$$

N gerade $N = 2n;$ $n \in \mathbb{N};$

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) &= \Gamma(n) = (n-1)! = \left(\frac{N}{2}-1\right)! = \frac{2}{N} \left(\frac{N}{2}\right)! \\ &\implies C_N = \frac{\pi^{N/2}}{\left(\frac{N}{2}\right)!}. \end{aligned}$$

N ungerade $N = 2n+1;$ $n \in \mathbb{N};$

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) &= \Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right) = \left(n-\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(n-\frac{1}{2}\right) \\ &= \left(n-\frac{1}{2}\right) \left(n-\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(n-\frac{3}{2}\right) = \left(n-\frac{1}{2}\right) \left(n-\frac{3}{2}\right) \cdots \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{1}{2^n} (2n-1)(2n-3)\cdots 1 \sqrt{\pi} = \frac{\sqrt{\pi}}{2^{(N-1)/2}} (N-2)(N-4)\cdots 1 \\ &\implies N\Gamma\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^{(N-1)/2}} N!! \\ &\implies C_N = \frac{2(2\pi)^{(N-1)/2}}{N!!}. \end{aligned}$$

2. Volumen der Kugel:

$$V_N(R) = C_N R^N.$$

Volumen einer Oberflächenschicht der Dicke $\Delta \ll R;$

$$\begin{aligned} \Delta V_N(\Delta) &= V_N(R) - V_N(R-\Delta) = C_N [R^N - (R-\Delta)^N] \\ &\implies \Delta V_N(\Delta) = V_N(R) \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta}{R}\right)^N \right]. \end{aligned}$$

Δ, R fest:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta V_N(\Delta)}{V_N(R)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 - \underbrace{\left(1 - \frac{\Delta}{R} \right)}_{<1}^N \right] = 1, \quad \text{falls } \Delta > 0.$$

Lösung zu Aufgabe 1.3.2

Phasenvolumen nach Aufgabe 1.2.9:

$$\Gamma_N(E) = \left(\frac{N}{N_1} \right)^{N_1} \left(\frac{N}{N_2} \right)^{N_2}.$$

Dabei gilt:

$$N_1 = \frac{N}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon N} E + 1 \right) \quad N_2 = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon N} E \right).$$

Also folgt für die Entropie:

$$\begin{aligned} S(E, N) &= k_B \ln \Gamma_N(E) = k_B \left(N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2} \right) \\ &= -k_B \frac{N}{2} \left[\left(\frac{1}{\varepsilon N} E + 1 \right) \ln \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon N} E + 1 \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon N} E \right) \ln \left(\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon N} E \right) \right) \right]. \end{aligned}$$

Mit (1.89) gilt dann für die Temperatur:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S(E, N)}{\partial E} \right)_N = -k_B \frac{N}{2} \left[\frac{1}{\varepsilon N} \ln \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon N} E + 1 \right) \right) \right. \\ &\quad + \left(\frac{1}{\varepsilon N} E + 1 \right) \frac{1}{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon N} E + 1 \right)} \frac{1}{2\varepsilon N} \\ &\quad - \frac{1}{\varepsilon N} \ln \left(\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon N} E \right) \right) \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon N} E \right) \frac{1}{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon N} E \right)} \left(-\frac{1}{2\varepsilon N} \right) \right] \\ &= \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{1 - \frac{1}{\varepsilon N} E}{1 + \frac{1}{\varepsilon N}} \\ &\simeq \exp(2\varepsilon\beta) = \frac{1 - \frac{1}{\varepsilon N} E}{1 + \frac{1}{\varepsilon N}} \quad \left(\beta = \frac{1}{k_B T} \right). \end{aligned}$$

Das lässt sich nach der Energie auflösen:

$$E = N\varepsilon \frac{1 - \exp(2\beta\varepsilon)}{1 + \exp(2\beta\varepsilon)} = -N\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon) .$$

N_1 (N_2) ist die Zahl der Teilchen im oberen (unteren) Niveau $+\varepsilon$ ($-\varepsilon$). Damit kann N_1/N als *Besetzungswahrscheinlichkeit* für das obere Niveau und N_2/N für das untere Niveau angesehen werden!

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N} &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon} \frac{E}{N} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1 - \exp(2\beta\varepsilon)}{1 + \exp(2\beta\varepsilon)} + 1 \right) = \frac{1}{\exp(2\beta\varepsilon) + 1} \equiv n(T) \\ \frac{N_2}{N} &= 1 - \frac{N_1}{N} = 1 - n(T) . \end{aligned}$$

Damit gilt für die Entropie:

$$S(T, N) = -k_B N \left(n(T) \ln n(T) + (1 - n(T)) \ln(1 - n(T)) \right) .$$

Da $n(T) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$, erkennt man:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, N) = 0 .$$

Das entspricht dem *Dritten Hauptsatz* der Thermodynamik (s. Abschn. 2.2.2 und Abschn. 3.8 in Bd. 4).

Wir sind in dieser Aufgabe und ihrer Lösung von einem klassischen Teilchensystem ausgegangen. Die Überlegungen bleiben aber wortwörtlich dieselben für ein quantenmechanisches System aus unterscheidbaren Teilchen. Das wird in Aufgabe 2.2.3 demonstriert.

Lösung zu Aufgabe 1.3.3

1.

$$\begin{aligned} T^{-1} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B \frac{1}{\Gamma_N} \left(\frac{\partial \Gamma_N}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B \frac{3}{2} N \frac{1}{E} \\ \implies U &= E = \frac{3}{2} N k_B T . \end{aligned}$$

2.

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = T \frac{k_B}{\Gamma_N} \left(\frac{\partial \Gamma_N}{\partial V} \right)_{E,N} = k_B T \frac{N}{V} \implies pV = Nk_B T .$$

3. Adiabatisch: $S = \text{const} \iff \Gamma_N = \text{const}$

$$\begin{aligned} 0 &= dE + p dV - \mu dN \\ \implies p &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}, \\ E &= \left(\frac{\Gamma_N}{f(N)V^N}\right)^{2/3N} = \left(\frac{\Gamma_N}{f(N)}\right)^{2/3N} V^{-2/3} \\ \implies \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} &= -\frac{2}{3} V^{-5/3} \left(\frac{\Gamma_N}{f(N)}\right)^{2/3N} \\ \implies pV^{5/3} &= \frac{2}{3} \left(\frac{\Gamma_N}{f(N)}\right)^{2/3N} = \text{const.} \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.3.4

1. Gleichgewicht

Ideale Gase führen keinerlei Wechselwirkungen aus. Deswegen kann jeder Zustand von Gas 1 mit jedem Zustand von Gas 2 kombiniert werden \Rightarrow

$$\begin{aligned} \varphi_N(E, V) &= \sum_{E_1} \varphi_{N_1}(E_1, V) \varphi_{N_2}(E - E_1, V) \\ N_1 + N_2 &= N \quad E_1 + E_2 = E \end{aligned}$$

Für das Phasenvolumen des idealen Gases gilt Gleichung (1.118) ($i = 1, 2$):

$$\varphi_{N_i}(E_i, V) = \frac{1}{N_i!} \left(\frac{V}{h^3}\right)^{N_i} \frac{\pi^{\frac{3N_i}{2}}}{\left(\frac{3N_i}{2}\right)!} (2m_i E_i)^{\frac{3N_i}{2}}$$

„Gleichgewicht“ ($E_1 \Rightarrow \widehat{E}_1$) \Leftrightarrow maximaler Summand des Phasenvolumens!
Es ist wie üblich günstig, den Logarithmus zu untersuchen:

$$\ln(\varphi_{N_1}(E_1, V) \varphi_{N_2}(E - E_1, V)) = \sum_{i=1}^2 \ln \varphi_{N_i}(E_i, V)$$

Stirling-Formel:

$$\ln\left(\frac{3N_i}{2}\right)! = \frac{3N_i}{2} \left(\ln \frac{3N_i}{2} - 1\right) \quad \ln N_i! = N_i(\ln N_i - 1)$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned}\ln \varphi_{N_i}(E_i, V) &= N_i \left(\ln \left[\frac{V}{N_i} \left(\frac{4\pi m_i}{3h^2} \frac{E_i}{N_i} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right) \\ &= N_i \ln \frac{V}{N_i} + \frac{3}{2} N_i \ln \frac{E_i}{N_i} + N_i \ln c_i\end{aligned}$$

Für den Summanden im Gesamtphasenvolumen lässt sich dann schreiben:

$$\begin{aligned}\ln (\varphi_{N_1}(E_1, V) \varphi_{N_2}(E_2, V)) &= N_1 \ln \frac{V}{N_1} + N_2 \ln \frac{V}{N_2} \\ &\quad + \frac{3}{2} N_1 \ln \frac{E_1}{N_1} + \frac{3}{2} N_2 \ln \frac{E - E_1}{N_2} \\ &\quad + N_1 \ln c_1 + N_2 \ln c_2\end{aligned}$$

„Gleichgewicht“ ($E_1 \Rightarrow \widehat{E}_1$)

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\partial}{\partial E_1} \ln(\varphi_{N_1} \cdot \varphi_{N_2}) \\ &= \frac{3}{2} N_1 \frac{1}{\widehat{E}_1} + \frac{3}{2} N_2 \frac{-1}{E - \widehat{E}_1} \\ &= \frac{3}{2} \left(\frac{N_1}{\widehat{E}_1} - \frac{N_2}{\widehat{E}_2} \right)\end{aligned}$$

Gleichgewicht liegt also genau dann vor, wenn die Energie pro Teilchen für beide Gase gleich ist!

$$\frac{\widehat{E}_1}{N_1} = \frac{\widehat{E}_2}{N_2} \quad \text{mit} \quad \widehat{E}_1 + \widehat{E}_2 = E$$

2. Temperaturen „Teilgase“ im Gleichgewicht:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{\partial}{\partial E_i} k_B \ln \varphi_{N_i}(E_i, V) \Big|_{E_i=\widehat{E}_i} = \frac{3}{2} N_i k_B \frac{1}{\widehat{E}_i}$$

also im Gleichgewicht (s. 1.):

$$T_1 = T_2 \quad \text{mit} \quad \widehat{E}_{1,2} = \frac{3}{2} N_{1,2} k_B T_{1,2}$$

Temperatur des „Gesamtgases“:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial E} k_B \ln (\varphi_{N_1}(E_1, V) \varphi_{N_2}(E - E_1, V)) \Big|_{E_i=\widehat{E}_i}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{3}{2} N_2 \frac{1}{E - \widehat{E}_1} = \frac{3}{2} N_2 \frac{1}{\widehat{E}_2} \\
 &= \frac{1}{T_2}
 \end{aligned}$$

Die Temperaturen für die „Teilgase“ und für das „Gesamtgas“ sind also gleich!

$$T_1 = T_2 = T$$

3. Drucke

Mit

$$\frac{\widehat{E}_i}{N_i} = \frac{3}{2} k_B T \quad i = 1, 2$$

folgt für die **Entropie** des „Gesamtsystems“ im Gleichgewicht:

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \ln (\varphi_{N_1} \cdot \varphi_{N_2}) \\
 &= k_B \sum_{i=1}^2 \left(\frac{3N_i}{2} \ln \left(\frac{3}{2} k_B T \right) + N_i \ln \frac{V}{N_i} + N_i \ln c_i \right) \\
 &= S_1 + S_2
 \end{aligned}$$

Partialdrucke der „Teilgase“:

$$p_i = T \left(\frac{\partial S_i}{\partial V} \right)_{N_i} = k_B T \frac{N_i}{V}$$

Damit ergibt sich der **Gesamtdruck** als Summe der Partialdrücke:

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_N = k_B T \sum_{i=1}^2 \frac{N_i}{V} = \sum_{i=1}^2 p_i$$

Lösung zu Aufgabe 1.3.5

1. Wir übernehmen aus Aufgabe 1.2.6:

$$\begin{aligned}
 V &= x_0 y_0 ; \quad \alpha = \frac{\alpha^*}{h^{2N}} \quad (1.45) \\
 \varphi_N(E, V) &= \frac{\alpha^*}{N!} \left(\frac{2\pi}{h^2} m V \right)^N E^N
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Gamma_N(E, V) &= \frac{\alpha^*}{N!} \left(\frac{2\pi}{h^2} m V \right)^N \left[(E + \Delta)^N - E^N \right] \\ &= \varphi_N(E, V) \left[\left(1 + \frac{\Delta}{E} \right)^N - 1 \right].\end{aligned}$$

Mit

$$\ln N! \approx N(\ln N - 1)$$

folgt dann:

$$\begin{aligned}\ln \varphi_N(E, V) &= N \left[\ln \left(\frac{2\pi}{h^2} m \frac{V}{N} E \right) + 1 \right] + \ln \alpha^* \\ \ln \Gamma_N(E, V) &= \ln \varphi_N(E, V) + \ln \left[\left(1 + \frac{\Delta}{E} \right)^N - 1 \right].\end{aligned}$$

Wegen $\Delta \ll E$ lässt sich weiter nähern:

$$\ln \left[\left(1 + \frac{\Delta}{E} \right)^N - 1 \right] \approx \ln \left(N \frac{\Delta}{E} \right).$$

Das bedeutet

$$\ln \Gamma_N(E, V) = \ln \varphi_N(E, V) + \mathcal{O}(\ln N).$$

Damit ist die Äquivalenz gezeigt, da $\ln \varphi_N = \mathcal{O}(N)$ (s. o.) und somit der zweite Summand für große N gegenüber dem ersten vernachlässigbar ist.

2. Temperatur:

$$\begin{aligned}T^{-1} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B N \frac{\partial}{\partial E} \ln \left(\frac{2\pi}{h^2} m \frac{V}{N} E \right) = k_B N \frac{1}{E} \\ &\rightsquigarrow k_B T = \frac{E}{N}.\end{aligned}$$

Entropie:

$$\begin{aligned}S(E, V, N) &= k_B \ln \varphi_N(E, V) = N k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi}{h^2} m \frac{V}{N} E \right) + 1 \right] + k_B \ln \alpha^* \\ \alpha^* &= \frac{1}{N!}; \quad \ln \alpha^* = -\ln N! \approx -N(\ln N - 1) \\ &\rightsquigarrow S(E, V, N) = N k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi}{h^2} m \frac{V}{N} \frac{E}{N} \right) + 2 \right] \\ &= N k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi}{h^2} m \frac{V}{N} k_B T \right) + 2 \right] = S(T, V, N).\end{aligned}$$

Freie Energie:

$$F = U - TS; \quad U = E = Nk_B T \\ \rightsquigarrow F(T, V, N) = -Nk_B T \left[\ln \left(\frac{2\pi}{h^2} m \frac{V}{N} k_B T \right) + 1 \right].$$

3. Chemisches Potential:

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi}{h^2} m \frac{V}{N} \frac{E}{N} \right) + 2 \right] + Nk_B N^2 \left(-\frac{2}{N^3} \right) \\ = k_B \ln \left(\frac{2\pi}{h^2} m \frac{V}{N} \frac{E}{N} \right).$$

Mit $k_B T = E/N$ folgt schließlich:

$$\mu(T, V, N) = -k_B T \ln \left(\frac{2\pi}{h^2} m \frac{V}{N} k_B T \right).$$

Das ist offensichtlich mit

$$\mu(T, V, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

identisch.

Lösung zu Aufgabe 1.3.6

1. Hamilton-Funktion:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_i^2 + m^2 \omega^2 q_i^2).$$

Phasenvolumen:

$$\varphi_N(E) = \alpha \iint_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E} d^N q d^N p; \quad \alpha = \frac{\alpha^*}{h^N}.$$

Variablentransformation:

$$x_i = m\omega q_i$$

$$\implies H(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_i^2 + x_i^2),$$

$$\varphi_N(E) = \frac{\alpha^*}{(m\omega h)^N} \iint_{H(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \leq E} d^N x d^N p.$$

Das Vielfachintegral stellt eine $2N$ -dimensionale Kugel mit dem Radius $\sqrt{2mE}$ dar:

$$\varphi_N(E) = \frac{\alpha^*}{(m\omega h)^N} C_{2N} (2mE)^N.$$

Dabei gilt nach Aufgabe 1.3.1:

$$C_{2N} = \frac{\pi^N}{N!}$$

$$\implies \varphi_N(E) = \frac{\alpha^*}{N!} \left(\frac{2\pi}{\omega h} \right)^N E^N.$$

2. Entropie:

$$S = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\alpha^*}{N!} \left(\frac{2\pi}{\omega h} \right)^N \right] + N \ln E \right\}.$$

Temperatur:

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{Nk_B}{E} \iff E = Nk_B T.$$

Lösung zu Aufgabe 1.3.7

Eine *adiabatische* Zustandsänderung resultiert aus einem Eingriff in das System ausschließlich über *äußere* Parameter. Wir sehen diese deshalb formal als zeitabhängig an und berechnen:

$$\frac{d}{dt} \langle H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{z}(t)) \rangle = \frac{d}{dt} \iint d^s q d^s p H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{z}(t)) \rho_{MKG}(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{z}(t)).$$

Ausnutzen des Liouville'schen Satzes (1.34),

$$\frac{d}{dt} \rho_{MKG}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 0,$$

führt zu:

$$\frac{d}{dt} \langle H(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{z}(t)) \rangle = \iint d^s q d^s p \sum_{i=1}^n \frac{\partial H}{\partial z_i} z_i \rho_{MKG}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^n \dot{z}_i \iint d^s q d^s p \frac{\partial H}{\partial z_i} \rho_{\text{MKG}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \sum_{i=1}^n \frac{dz_i}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial z_i} \right) \\
\implies (dU)_{\text{ad}} &= (d\langle H \rangle)_{\text{ad}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial z_i} \right) dz_i .
\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.3.8

1. Allgemein gilt:

$$\begin{aligned}
d\varphi(E; \mathbf{z}) &= \left(\frac{\partial \varphi}{\partial E} \right)_z dE + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_i} \right)_{E, z_j (j \neq i)} dz_i \\
&= D(E, \mathbf{z}) dE + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_i} \right)_{E, z_j (j \neq i)} dz_i
\end{aligned}$$

$D(E, \mathbf{z})$: Zustandsdichte (1.50).

Wir betrachten den zweiten Summanden gesondert:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_i} \right)_{E, z_j (j \neq i)} = \lim_{\Delta z_i \rightarrow 0} \frac{\alpha}{\Delta z_i} \left[\iint_{H(z_i + \Delta z_i) \leq E} d^s q d^s p - \iint_{H(z_i) \leq E} d^s q d^s p \right].$$

Wegen

$$H(z_i + \Delta z_i) = H(z_i) + \Delta z_i \frac{\partial H}{\partial z_i} + \dots$$

folgt weiter:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_i} \right)_{E, z_j (j \neq i)} &= \lim_{\Delta z_i \rightarrow 0} \frac{\alpha}{\Delta z_i} \iint_{E \leq H(z_i) \leq E - \Delta z_i \frac{\partial H}{\partial z_i}} d^s q d^s p \\
&\stackrel{(1.54)}{=} \lim_{\Delta z_i \rightarrow 0} \frac{\alpha}{\Delta z_i} \int_{H(z_i) = E} \frac{df_E}{|\nabla H|} \left(-\Delta z_i \frac{\partial H}{\partial z_i} \right) \\
&= \alpha \int_{H(z_i) = E} \frac{df_E}{|\nabla H|} \left(-\frac{\partial H}{\partial z_i} \right) \stackrel{(1.56)}{=} D(E, \mathbf{z}) \left(-\frac{\partial H}{\partial z_i} \right).
\end{aligned}$$

Dies bedeutet insgesamt:

$$d\varphi(E; \mathbf{z}) = D(E, \mathbf{z}) \left(dE - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial z_i} \right) dz_i \right).$$

2. Adiabatische Zustandsänderung (s. Aufgabe 1.3.7):

$$dE = (dU)_{\text{ad}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial z_i} \right) dz_i \implies (d\varphi(E; z))_{\text{ad}} = 0.$$

Lösung zu Aufgabe 1.3.9

1. Wahrscheinlichkeit, dass die Impulskomponente eines Teilchens im Intervall $(p_1; p_1 + dp_1)$ anzutreffen ist:

$$\begin{aligned} w(p_1) dp_1 &= dp_1 \frac{\int d\mathbf{q} \int dp_2 \cdots dp_{3N} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \\ &= dp_1 \frac{V^N \int \cdots \int dp_2 \cdots dp_{3N} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{V^N \int d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \sim \\ &\sim dp_1 \int \cdots \int dp_2 \cdots dp_{3N} \delta[(p_2^2 + \cdots + p_{3N}^2) - (2mE - p_1^2)]. \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite steht ein Volumenintegral über den $(3N - 1)$ -dimensionalen Raum mit einem isotropen Integranden. Nach Winkelintegration über die $(3N - 1)$ -dimensionale Einheitskugel ergibt sich ein Beitrag $\sim p^{3N-2}$, wobei p der Betrag des Vektors

$$\mathbf{p} = (p_2, p_3, \dots, p_{3N})$$

ist. Es bleibt also zu berechnen:

$$w(p_1) dp_1 \sim \Theta(2mE - p_1^2) dp_1 \int_0^\infty dp p^{3N-2} \delta[p^2 - (2mE - p_1^2)].$$

Substitution:

$$\begin{aligned} y &= p^2 - (2mE - p_1^2) \iff p = \sqrt{y + (2mE - p_1^2)}, \\ dp &= \frac{1}{2p} dy, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w(p_1) dp_1 &\sim \Theta(2mE - p_1^2) dp_1 \int_{-(2mE-p_1^2)}^\infty dy \left[y + (2mE - p_1^2) \right]^{(3N-3)/2} \delta(y) \\ &= \Theta(2mE - p_1^2) dp_1 (2mE - p_1^2)^{(3N-3)/2}. \end{aligned}$$

m und E sind konstant:

$$w(p_1) dp_1 \sim \Theta(2mE - p_1^2) dp_1 \left(1 - \frac{p_1^2}{2mE}\right)^{(3N-3)/2}.$$

N ist von der Größenordnung 10^{22} . Wir können also im Zähler des Exponenten 3 gegenüber $3N$ getrost vernachlässigen. Der Ausdruck in der zweiten Klammer ist kleiner als 1. Damit bei dem sehr großen Exponenten die rechte Seite überhaupt wesentlich von Null verschieden ist, muss der Wert der Klammer selbst sehr dicht bei 1 liegen. Dies bedeutet:

$$\frac{p_1^2}{2mE} \ll 1.$$

Dies erlaubt die Abschätzung:

$$1 - \frac{p_1^2}{2mE} \approx \exp\left(-\frac{p_1^2}{2mE}\right),$$

$$\left(1 - \frac{p_1^2}{2mE}\right)^{\frac{3N-3}{2}} \approx \left(1 - \frac{p_1^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}} \approx \exp\left(-\frac{3N}{2} \cdot \frac{p_1^2}{2mE}\right).$$

Wir setzen noch gemäß (1.121) $E = (3/2)Nk_B T$ ein und haben dann:

$$w(p_1) dp_1 \sim \Theta(2mE - p_1^2) \exp\left(-\frac{p_1^2}{2mk_B T}\right) dp_1.$$

Mit $p_1 = mv_1$ ergibt sich daraus *fast* die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung:

$$w(v_1) dv_1 \sim \Theta\left(\frac{2E}{m} - v_1^2\right) \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2k_B T}\right) dv_1.$$

Das *fast* bezieht sich auf die Stufenfunktion. Die mikrokanonische Gesamtheit gibt eine obere Schranke für die Geschwindigkeit vor! – Wir wollen diese Beschränkung für die nächsten Teillösungen außer Acht lassen.

2. Mit 1 gilt auch:

$$w(\boldsymbol{v}) d^3v = c \exp\left(-\frac{m\boldsymbol{v}^2}{2k_B T}\right) d^3v.$$

Die Konstante c folgt aus der Normierungsbedingung:

$$1 \stackrel{!}{=} \int w(\boldsymbol{v}) d^3v = 4\pi c \int_0^\infty \exp(-\alpha v^2) v^2 dv = 4\pi c \left(-\frac{d}{da} \int_0^\infty \exp(-\alpha v^2) dv\right)$$

$$= -2\pi c \frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \pi c \sqrt{\pi} \alpha^{-3/2}$$

$$\implies c = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}.$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Geschwindigkeitsbetrages ergibt sich durch Integration über die Winkel:

$$w(v) dv = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} d \cos \vartheta w(v) v^2 dv = 4\pi c \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv.$$

3. Wahrscheinlichster Geschwindigkeitsbetrag:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{d}{dv} w(v) = 4\pi c \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \left(2v - 2v^3 \frac{m}{2k_B T}\right)$$

$$\implies v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}.$$

4. Mittelwerte:

$$\langle v_x \rangle = \int v_x w(v) d^3 v$$

$$v_x = v \sin \vartheta \cos \varphi,$$

$$\langle v_x \rangle = c \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^3 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \cos \varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin^2 \vartheta = 0$$

wegen $\int_0^{2\pi} d\varphi \cos \varphi = 0$.

Analog die anderen Komponenten:

$$\langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$$

$$\implies \langle v \rangle = 0: \textit{isotrope} Geschwindigkeitsverteilung.$$

Mittlerer Geschwindigkeitsbetrag:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty w(v) v dv = 4\pi c \int_0^\infty v^3 \exp(-\alpha v^2) dv$$

$$\begin{aligned}
&= 4\pi c \left[-\frac{d}{d\alpha} \int_0^\infty v \exp(-\alpha v^2) dv \right] \\
&= 4\pi c \left\{ -\frac{d}{d\alpha} \left[-\frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty \frac{d}{dv} \exp(-\alpha v^2) dv \right] \right\} \\
&= -4\pi c \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2\alpha} = 2\pi c \frac{1}{\alpha^2} = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2
\end{aligned}$$

$$\implies \langle v \rangle = 2 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{\max} .$$

Mittleres Geschwindigkeitsquadrat:

$$\begin{aligned}
\langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty w(v) v^4 dv = 4\pi c \int_0^\infty v^4 \exp(-\alpha v^2) dv \\
&= 4\pi c \frac{d^2}{d\alpha^2} \int_0^\infty \exp(-\alpha v^2) dv \\
&= 4\pi c \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 2\pi^{3/2} c \frac{3}{4} \alpha^{-5/2} \\
&= \frac{3}{2} \pi^{3/2} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2} = 3 \frac{k_B T}{m} \\
\implies \sqrt{\langle v^2 \rangle} &= \sqrt{3 \frac{k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{\max} .
\end{aligned}$$

Vergleich:

$$v_{\max} : \langle v \rangle : \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 1 : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1 : 1,13 : 1,22 .$$

Lösung zu Aufgabe 1.3.10

Taylor-Entwicklung für $f(E)$:

$$\begin{aligned} f(E) &= f(E_0) + f'(E_0)(E - E_0) + \dots \\ &= E_0^N + NE_0^{N-1}(E - E_0) + \dots \end{aligned}$$

Verhältnis der beiden ersten Terme:

$$\Delta = \frac{NE_0^{N-1}(E - E_0)}{E_0^N} = N \frac{E - E_0}{E_0}$$

Forderung:

$$\Delta \ll 1 \iff \frac{\Delta E}{E_0} \ll \frac{1}{N}$$

D. h. für $N = \mathcal{O}(10^{23})$: extrem kleiner Konvergenzbereich, Taylor-Entwicklung vermutlich unbrauchbar!

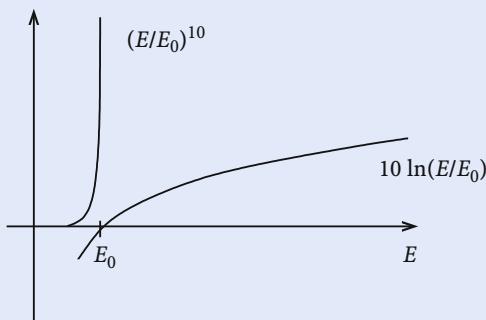
Andererseits Taylor-Entwicklung für $\ln f(E)$:

$$\begin{aligned} \ln f(E) &= \ln f(E_0) + (E - E_0) \frac{f'(E_0)}{f(E_0)} + \dots \\ &= N \ln E_0 + (E - E_0) \frac{NE_0^{N-1}}{E_0^N} + \dots \\ &= N \ln E_0 + (E - E_0) \frac{N}{E_0} + \dots \\ \implies \Delta &= \frac{E - E_0}{E_0 \ln E_0} \end{aligned}$$

Forderung:

$$\Delta \ll 1 \iff \frac{\Delta E}{E_0} \ll \ln E_0 \sim \ln N ,$$

d. h. jetzt ist Taylor-Entwicklung möglicherweise brauchbar. Das Verhalten des Logarithmus bleibt auch für 10^{23} „gemäßigt“.

**Abb. A.5**

Diskussion: In der statistischen Physik hat man es häufig mit Funktionen vom Typ E^N zu tun mit $N = \mathcal{O}(10^{23})$, wie z. B. das Phasenvolumen der mikrokanonischen Gesamtheit $\Gamma_N(E, V)$. Notwendige Kurvendiskussionen werden deshalb in der Regel an der „gutartigeren“ Funktion $\ln f(E)$ durchgeführt.

Lösung zu Aufgabe 1.3.11

Die Zustandsdichte wurde in (1.50) definiert:

$$D_N(E, V) = \frac{d}{dE} \varphi_N(E, V) .$$

Das Phasenvolumen $\varphi_N(E, V)$ des idealen Gases wurde mit (1.118) berechnet:

$$D_N(E, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{3N}{2} (2m)^{3N/2} E^{(3N/2)-1} .$$

Für die Temperatur gilt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{k_B}{D_N(E, V)} \left(\frac{\partial}{\partial E} D_N(E, V) \right)_{N,V} = k_B \frac{1}{E} \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \\ &\implies k_B T = \frac{E}{\frac{3N}{2} - 1} . \end{aligned}$$

Das ist zu vergleichen mit (1.121):

$$k_B T = \frac{E}{\frac{3N}{2}} .$$

Für $N \rightarrow \infty$ sind die Ausdrücke äquivalent! Auf der anderen Seite macht es offensichtlich keinen Sinn, für Systeme mit wenigen Freiheitsgraden eine Temperatur zu definieren.

Abschnitt 1.4.5

Lösung zu Aufgabe 1.4.1

Hamilton-Funktion:

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2.$$

Nach (1.136) ist zu berechnen:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^1 1!} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\beta H(q,p)} \\ &= \frac{1}{h} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{-\frac{\beta}{2} m \omega^2 q^2}}_{\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}_{\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}} \\ &= \frac{1}{h} \frac{2\pi}{\beta \omega} = \frac{k_B T}{\hbar \omega}. \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.2

Ideales Gas im Schwerefeld:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + mgz_i \right).$$

1. Mittlere kinetische Energie:

$$\begin{aligned} \langle t \rangle &= \frac{\iint d^{3N}q d^{3N}p \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}}{\iint d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}} \\ &= \frac{1}{2m} \frac{\int d^3p_1 \mathbf{p}_1^2 \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right)}{\int d^3p_1 \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right)} = \frac{1}{2m} \frac{\int_0^\infty dp_1 p_1^4 \exp\left(-\beta \frac{p_1^2}{2m}\right)}{\int_0^\infty dp_1 p_1^2 \exp\left(-\beta \frac{p_1^2}{2m}\right)}. \end{aligned}$$

Formelsammlung:

$$\int_0^\infty dx x^n e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

$$\implies \langle t \rangle = \frac{1}{2m} \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{5/2} \Gamma \left(\frac{5}{2} \right)}{\frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \Gamma \left(\frac{3}{2} \right)},$$

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x); \quad \Gamma(1) = 1; \quad \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) = \sqrt{\pi}.$$

Mittlere kinetische Energie pro Teilchen:

$$\langle t \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

Dasselbe Ergebnis fanden wir mit der mikrokanonischen Gesamtheit (1.113).

2.

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \frac{\iint d^{3N}q d^{3N}p mgz_1 e^{-\beta H(q,p)}}{\iint d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(q,p)}} = mg \frac{\int_0^\infty dz_1 z_1 e^{-\beta mgz_1}}{\int_0^\infty dz_1 e^{-\beta mgz_1}} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln \int_0^\infty dz_1 e^{-\beta mgz_1} = -\frac{d}{d\beta} \ln \left(+\frac{1}{\beta mg} \right) = -\beta mg \left(-\frac{1}{mg\beta^2} \right). \end{aligned}$$

Mittlere potentielle Energie pro Teilchen:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{\beta} = k_B T.$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.3

1. Keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{6N}(2N)!} \left\{ \int \dots \int d^3p_1 d^3p_2 d^3r_1 d^3r_2 e^{-\beta H_0} \right\}^N.$$

Die Impulsintegrationen lassen sich unmittelbar ausführen (1.137):

$$\int d^3p \exp \left(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right) = (2\pi m k_B T)^{3/2}.$$

Es bleibt für die Zustandssumme zu berechnen:

$$Z_N(T, V) = \frac{(2\pi m k_B T)^{3N}}{h^{6N} (2N)!} Q_\alpha^N(T),$$

$$Q_\alpha(T) = \iint d^3r_1 d^3r_2 \exp\left(-\beta \frac{\alpha}{2} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2\right).$$

Schwerpunkt- und Relativkoordinaten:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2); \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2,$$

$$dr_x dR_x = \frac{\partial(r_x, R_x)}{\partial(r_{1x}, r_{2x})} dr_{1x} dr_{2x} = \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} dr_{1x} dr_{2x}.$$

Analog die anderen Komponenten:

$$\begin{aligned} d^3r d^3R &= d^3r_1 d^3r_2 \\ \implies Q_\alpha(T) &= \iint d^3R d^3r \exp\left(-\beta \frac{\alpha}{2} r^2\right) = V 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \exp\left(-\beta \frac{\alpha}{2} r^2\right) \\ &= 4\pi V \left(\frac{2}{\beta\alpha}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = V \left(\frac{2}{\beta\alpha}\right)^{3/2} \pi^{3/2}. \end{aligned}$$

Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{(2\pi m k_B T)^{3N}}{h^{6N} (2N)!} V^N \left(\frac{2\pi k_B T}{\alpha}\right)^{3N/2} \\ &= c_N V^N (k_B T)^{9N/2}. \end{aligned}$$

2. Freie Energie:

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \ln Z_N(T, V) \\ &= -k_B T \left(\ln c_N + N \ln V + \frac{9N}{2} \ln k_B T \right). \end{aligned}$$

Druck:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \frac{N}{V}.$$

\implies Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$pV = Nk_B T.$$

3. Innere Energie:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T, V) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln c_N + N \ln V - \frac{9N}{2} \ln \beta \right) \\ &= \frac{9N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{9N}{2} k_B T . \end{aligned}$$

Wärmekapazität:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{9}{2} N k_B .$$

4.

$$\langle |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 \rangle = \frac{\iint d^3 r_1 d^3 r_2 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 \exp\left(-\beta \frac{\alpha}{2} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2\right)}{\iint d^3 r_1 d^3 r_2 \exp\left(-\beta \frac{\alpha}{2} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2\right)} .$$

Alle anderen Faktoren kürzen sich heraus!

$$\begin{aligned} \implies \langle r^2 \rangle &= -\frac{2}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\iint d^3 r_1 d^3 r_2 \exp\left(-\beta \frac{\alpha}{2} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2\right) \right] \stackrel{!}{=} -\frac{2}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_\alpha(T) \\ &= -\frac{2}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[V \left(\frac{2}{\beta \alpha} \right)^{3/2} \pi^{3/2} \right] = -\frac{2}{\alpha} \left(-\frac{3}{2} \right) \frac{1}{\beta} \\ \implies \langle r^2 \rangle &= \frac{3}{\alpha} k_B T . \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.4

1. Für die Zustandssumme des idealen Gases gilt nach (1.138):

$$Z_N(T, V) = \frac{V^N}{\lambda^{3N}(T) N!} ,$$

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} .$$

Freie Energie:

$$F(T, V, N) = -k_B T \left[N \ln V - 3N \ln \lambda(T) - N(\ln N - 1) \right] .$$

Dabei haben wir die Stirling-Formel

$$\ln N! \approx N(\ln N - 1)$$

benutzt.

2. Entropie:

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right] + 1 \right\} - 3Nk_B T \frac{1}{\lambda(T)} \frac{d\lambda(T)}{dT}. \end{aligned}$$

Mit

$$\frac{1}{\lambda(T)} \frac{d\lambda(T)}{dT} = -\frac{1}{2} \frac{1}{T}$$

ergibt sich die Sackur-Tetrode-Gleichung:

$$S(T, V, N) = Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\},$$

wenn man $E = \frac{3}{2}Nk_B T$ (1.121) in (1.124) einsetzt.

3. Thermische Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = Nk_B T \frac{1}{V} \\ \implies pV &= Nk_B T. \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.5

1. Das ist nichts anderes als die Darstellung (1.138) der Zustandssumme:

$$Z_N(T, V) = Z_0(T) \frac{1}{V^N} \int_V d^{3N}q e^{-\beta \widehat{V}(q)}.$$

$Z_0(T)$ ist die Zustandssumme des nicht-wechselwirkenden Systems:

$$\begin{aligned} Z_0(T) &= (N! \lambda^{3N}(T))^{-1} V^N, \\ \lambda(T) &= \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (\text{thermische de Broglie-Wellenlänge}), \end{aligned}$$

$$Z_N(T, V) = Z_0(T) \frac{1}{V^N} \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} \widehat{V}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right].$$

2. \widehat{V} ist ein abstoßendes Paarpotential und somit positiv. Das hat zur Folge:

$$0 \leq \exp(-\beta \widehat{V}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)) \leq 1 \quad \forall i, j.$$

Damit ist

$$f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \text{ negativ mit } |f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)| \leq 1.$$

Eine Entwicklung nach Produkten der Funktionen $f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ erscheint demnach sinnvoll, da die Produkte mit steigender Ordnung kleiner werden.

$$\begin{aligned} \exp \left(-\beta \sum_{i < j} \widehat{V}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right) &= \prod_{i < j} \exp \left(-\beta \widehat{V}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right) \\ &= \prod_{i < j} \left(1 + f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right) \\ &= 1 + \sum_{i < j} f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) f(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|) + \cdots \\ &\quad (i, j) \neq (k, l). \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned} \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) &= \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_{i-1} d^3 r_{i+1} \cdots d^3 r_N A, \\ A &= \int d^3 r_i f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \int d^3 r_i f(|\mathbf{r}_i|) = 2a_1(T). \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \sum_{i < j} f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) &= 2a_1(T) \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-1} \\ &\approx a_1(T) N^2 V^{N-1}, \quad \text{da } N \gg 1. \end{aligned}$$

Beim zweiten Term der Entwicklung haben wir zu unterscheiden, ob alle vier Indizes paarweise verschieden sind; $i \neq j \neq k \neq l$,

$$\begin{aligned} \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \sum_{i < j} \sum_{k < l} f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) f(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|) \\ = V^{N-2} \frac{1}{2} N(N-1) \frac{1}{2} (N-2)(N-3) (2a_1(T))(2a_1(T)) \end{aligned}$$

$$\approx V^{N-2} N^4 (a_1(T))^2 = V^{N-2} N^4 a_2(T) ,$$

oder ob zwei der Indizes gleich sind; $i = k, j \neq l$:

$$\begin{aligned} & \int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \sum_{i < j} \sum_{i < l} f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|) \\ &= V^{N-2} \frac{1}{3!} N(N-1)(N-2) (2a_1(T))^2 \sim \frac{2}{3} N^3 V^{N-2} a_2(T) . \end{aligned}$$

Dieser Term ist um den Faktor N kleiner als der vorangegangene Summand, kann also wegen $N \gg 1$ getrost vernachlässigt werden. Es bleibt also für die Entwicklung aus Teil 1):

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{Z_0(T)}{V^N} (V^N + a_1(T) N^2 V^{N-1} + a_2(T) V^{N-2} N^4 + \cdots) \\ &= Z_0(T) \left(1 + \frac{N^2}{V} a_1(T) + \frac{N^4}{V^2} a_2(T) + \cdots \right) \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

4.

$$\begin{aligned} a_1(T) &= \frac{1}{2} \int d^3 r f(r) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left[\exp\left(-\frac{\beta\alpha}{r^n}\right) - 1 \right] \\ &= 2\pi \left\{ \frac{1}{3} r^3 \left[\exp\left(-\frac{\beta\alpha}{r^n}\right) - 1 \right] \right\}_0^\infty - \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty dr r^3 \left[\frac{n\beta\alpha}{r^{n+1}} \exp\left(-\frac{\beta\alpha}{r^n}\right) \right] \\ &= -\frac{2\pi}{3} n\beta\alpha \int_0^\infty dr \frac{1}{r^{n-2}} \exp\left(-\frac{\beta\alpha}{r^n}\right) . \end{aligned}$$

Substitution:

$$\begin{aligned} \frac{\beta\alpha}{r^n} &= x \iff r = \left(\frac{\beta\alpha}{x}\right)^{1/n}, \\ \frac{dx}{dr} &= -n \frac{\beta\alpha}{r^{n+1}} = -n \frac{x}{r} \\ \implies a_1(T) &= +\frac{2\pi}{3} \int_{\infty}^0 dx r^3 e^{-x} = -\frac{2\pi}{3} (\beta\alpha)^{3/n} \int_0^\infty dx x^{-3/n} e^{-x} \\ &= -\frac{2\pi}{3} (\beta\alpha)^{3/n} \int_0^\infty dx x^{[(n-3)/n-1]} e^{-x} . \end{aligned}$$

Gamma-Funktion:

$$\begin{aligned}\Gamma(t) &= \int_0^\infty dx x^{t-1} e^{-x} \\ \implies a_1(T) &= -\frac{2\pi}{3} (\beta\alpha)^{3/n} \Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right), \\ a_2(T) &= (a_1(T))^2.\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.6

1. Energie des magnetischen Dipols im Magnetfeld ((3.52), Bd. 3):

$$\begin{aligned}E &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \\ \implies H_1 &= -\mu B \sum_{i=1}^N \cos \vartheta_i, \\ \vartheta_i &\text{: Winkel zwischen dem Feld } \mathbf{B} \text{ und dem} \\ &\text{magnetischen Moment } \boldsymbol{\mu}_i \text{ des } i\text{-ten Atoms.}\end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}Z_N(T, B) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \iint d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \\ &= \frac{Z_N^{(0)}(T)}{(4\pi)^N} (2\pi)^N \int_{-1}^{+1} \cdots \int d\cos \vartheta_1 \cdots d\cos \vartheta_N \exp\left(+\beta \mu B \sum_{i=1}^N \cos \vartheta_i\right) \\ &= Z_N^{(0)}(T) \left[\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} dx e^{\beta \mu B x} \right]^N \\ &= Z_N^{(0)}(T) \left[\frac{1}{2\beta \mu B} (e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}) \right]^N,\end{aligned}$$

$Z_N^{(0)}(T)$: Zustandssumme bei abgeschaltetem Magnetfeld,

$$Z_N(T, B) = Z_N^{(0)}(T) \left(\frac{\sinh \beta \mu B}{\beta \mu B} \right)^N.$$

3.

$$\mathbf{m} = \frac{\iint d^{3N}q d^{3N}p \left(\sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \right) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}}{\iint d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}},$$

$$\boldsymbol{\mu}_i = \mu (\sin \vartheta_i \cos \varphi_i, \sin \vartheta_i \sin \varphi_i, \cos \vartheta_i).$$

Wegen φ_i -Integration gilt:

$$m_x = m_y = 0; \quad \mathbf{m} = m_z \mathbf{e}_z,$$

$$m_z = \frac{d}{d(\beta B)} \ln Z_N(T, B).$$

Mit der Zustandssumme aus 2 folgt:

$$m_z = N \left(\frac{d}{dx} (\ln \sinh \mu x - \ln \mu x) \right) (x = \beta B)$$

$$= N \mu \left(\frac{\cosh \mu x}{\sinh \mu x} - \frac{1}{\mu x} \right) (x = \beta B)$$

$$\implies \mathbf{m} = N \mu \left(\coth(\beta \mu B) - \frac{1}{\beta \mu B} \right) \mathbf{e}_z$$

(klassischer Langevin-Paramagnetismus).

4. $\boxed{\beta \mu B \gg 1}$ Tiefe Temperaturen, starke Felder.

$$\coth(\beta \mu B) \rightarrow 1; \quad \frac{1}{\beta \mu B} \rightarrow 0$$

$$\implies \mathbf{m} \approx N \mu \mathbf{e}_z$$

Sättigung: alle Momente parallel ausgerichtet.

$\boxed{\beta \mu B \ll 1}$ Hohe Temperaturen, schwache Felder.

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + O(x^3) \quad (x^2 < \pi^2)$$

$$\implies \mathbf{m} \approx N \mu \left(\frac{1}{3} \frac{\mu B}{k_B T} \right) \mathbf{e}_z \quad (\text{Curie-Gesetz}).$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.7

$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle = \frac{\int \cdots \int \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{p}_{3N}}{\int \cdots \int e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{p}_{3N}}.$$

Wir untersuchen das *Teilintegral*:

$$\begin{aligned} \int \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\pi_j &= -\frac{1}{\beta} \int \pi_i \frac{\partial}{\partial \pi_j} (e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}) d\pi_j \\ &= -\frac{1}{\beta} (\pi_i e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}) \Big|_{\dots} + \frac{1}{\beta} \int \frac{\partial \pi_i}{\partial \pi_j} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\pi_j. \end{aligned}$$

Der ausintegrierte Teil verschwindet. Ist π_j die kartesische Komponente eines Teilchenimpulses, so sind die Integrationsgrenzen $\pm\infty$, die kinetische Energie wird also unendlich und $e^{-\beta H}$ verschwindet. Ist π_j eine Ortskoordinate, so wird die potentielle Energie am Volumenrand (*Wand*) unendlich:

$$\int \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\pi_j = \frac{\delta_{ij}}{\beta} \int e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\pi_j.$$

Damit folgt der Gleichverteilungssatz:

$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T.$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.8

Hamilton-Funktion:

$$H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \alpha \sum_{i=1}^N (q_{ix}^4 + q_{iy}^4 + q_{iz}^4)$$

Kanonische Zustandssumme:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} = P_N(T) \cdot Q_N(T)$$

mit $P_N(T)$, $Q_N(T)$: Impuls- bzw. Ortsintegrationen

$$P_N(T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \cdots dp_{3N} \exp \left(-\frac{\beta}{2m} (p_1^2 + \dots + p_{3N}^2) \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_i \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2\right) \right)^{3N} \\
&= \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^{3N} \\
&= \frac{1}{\lambda^{3N}(T) N!} \\
\text{mit } \lambda(T) &= \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}: \text{ „thermische de Broglie-Wellenlänge“}
\end{aligned}$$

Ortsintegration ($V \rightarrow \infty$):

$$\begin{aligned}
Q_N(T) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \cdots dq_{3N} \exp(-\beta\alpha(q_1^4 + \dots + q_{3N}^4)) \\
&= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dq_i \exp(-\beta\alpha q_i^4) \right)^{3N}
\end{aligned}$$

Wir definieren

$$\begin{aligned}
f(\beta\alpha) &:= \int_{-\infty}^{+\infty} dq \exp(-\beta\alpha q^4) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{2\sqrt{y}} e^{-\beta\alpha y^2} \\
\implies (f(\beta\alpha))^2 &= \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx dy}{\sqrt{xy}} \exp(-\beta\alpha(x^2 + y^2))
\end{aligned}$$

Ebene Polarkoordinaten:

$$x = r \cos \varphi ; y = r \sin \varphi$$

Damit:

$$(f(\beta\alpha))^2 = \frac{1}{4} \int_0^\pi d\varphi \int_0^\infty r dr \frac{1}{r\sqrt{\cos \varphi \sin \varphi}} \exp(-\beta\alpha r^2)$$

φ -Integration liefert eine für das Folgende unbedeutende Konstante:

$$C = \frac{1}{4} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\sqrt{\cos \varphi \sin \varphi}} \implies (f(\beta\alpha))^2 = C \int_0^\infty dr e^{-\beta\alpha r^2} = C \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}}$$

$$\implies Q_N(T) = C^{3N/2} \cdot \left(\frac{\pi}{\beta\alpha} \right)^{3N/4}$$

Für die Zustandssumme folgt:

$$\begin{aligned} Z_N(T) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} C^{3N/2} \left(\frac{\pi}{\beta\alpha} \right)^{3N/4} \\ &= \frac{C^{3N/2}}{h^{3N} N!} \left(\frac{4m^2\pi^3}{\alpha} \right)^{3N/4} \cdot \beta^{-9N/4} \end{aligned}$$

Innere Energie:

$$\begin{aligned} U = \langle H \rangle &= \frac{\int \cdots \int d^{3N}q d^{3N}p H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}}{\int \cdots \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T) \end{aligned}$$

Mit der Abkürzung

$$g_N(\alpha) = \frac{C^{3N/2}}{h^{3N} N!} \left(\frac{4m^2\pi^3}{\alpha} \right)^{3N/4}$$

folgt

$$\begin{aligned} \ln Z_N &= \ln g_N(\alpha) - \frac{9N}{4} \ln \beta \\ U &= \frac{9N}{4} \frac{1}{\beta} = \frac{9N}{4} k_B T . \end{aligned}$$

Entropie:

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} \\ F &= -k_B T \ln Z_N(T) \\ &= -k_B T \ln g_N(\alpha) - \frac{9N}{4} k_B T \ln(k_B T) \\ \implies S(T) &= k_B \ln g_N(\alpha) + \frac{9N}{4} k_B (\ln(k_B T) + 1) \\ &= S_0 + \frac{9N}{4} k_B \ln T \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.9

1. H: Hamilton-Funktion des Teilchensystems im Magnetfeld \mathbf{B} :

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \frac{\iint d^{3N}q d^{3N}p m e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}}{\iint d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}} = \frac{1}{\beta Z_N} \nabla_B Z_N .$$

$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}; \mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r})$: Vektorpotential.

Hamilton-Funktion der geladenen Teilchen ((2.39), Bd. 2):

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} (\mathbf{p}_j - \bar{q}_j \mathbf{A}(\mathbf{q}_j))^2 + H_1(\mathbf{q}) .$$

Zustandssumme:

$$Z_N(T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int d^3 q_1 \cdots d^3 q_N \exp(-\beta H_1(\mathbf{q})) \\ \cdot \prod_{j=1}^N \int d^3 p_j \exp \left[-\frac{\beta}{2m_j} (\mathbf{p}_j - \bar{q}_j \mathbf{A}(\mathbf{q}_j))^2 \right] .$$

2. Substitution:

$$\mathbf{u}_j \equiv \mathbf{p}_j - \bar{q}_j \mathbf{A}(\mathbf{q}_j) .$$

Die Integrationsgrenzen ändern sich nicht:

$$\int d^3 p_j \cdots = \iiint_{-\infty}^{+\infty} dp_{jx} dp_{jy} dp_{jz} \cdots = \iiint_{-\infty}^{+\infty} du_{jx} du_{jy} du_{jz} \cdots = \int d^3 u_j \cdots .$$

Die Zustandssumme lässt sich also auch wie folgt schreiben:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int d^3 q_1 \cdots d^3 q_N \exp(-\beta H_1(\mathbf{q})) \\ \cdot \prod_{j=1}^N \int d^3 u_j \exp \left(-\frac{\beta}{2m_j} \mathbf{u}_j^2 \right) .$$

Z_N ist offenbar trotz $\mathbf{B} \neq 0$ feldunabhängig:

$$Z_N \neq Z_N(\mathbf{B}) \iff \nabla_B Z_N \equiv 0 .$$

Dies bedeutet nach Teil 1:

$$\langle \mathbf{m} \rangle \equiv 0 .$$

Hinter diesem Ergebnis verbirgt sich das sogenannte *Bohr-van Leeuwen-Theorem*:

Magnetismus ist ein quantenmechanischer Effekt. Streng klassisch ist das resultierende magnetische Gesamtmoment stets Null!

Lösung zu Aufgabe 1.4.10

Wegen fehlender Teilchenwechselwirkungen separiert die Hamilton-Funktion:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{j=1}^N H_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}_j) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2m_j} \mathbf{p}_j^2 + \widehat{V}(\mathbf{q}_j) \right).$$

Nach (1.134) ist

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}{\iint d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}$$

die normierte Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass sich das Gesamtsystem bei der Temperatur T in der Phase $\pi = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ befindet. Wir interessieren uns nur für das i -te Teilchen:

$$\rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \int \cdots \int \prod_j^{j \neq i} d^3 q_j d^3 p_j \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\exp(-\beta H_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i))}{\iint d^3 q_i d^3 p_i \exp(-\beta H_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i))}.$$

Gefragt ist nach der Impulsverteilung im Gas:

$$\bar{w}(\mathbf{p}_i) \equiv \int d^3 q_i \rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{\exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right)}{\int d^3 p_i \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right)}.$$

Das Normierungsintegral wurde bereits zu (1.137) berechnet. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Gasteilchen einen Impuls aus $d^3 p$ um \mathbf{p} besitzt, lautet, wenn wir ab jetzt den Index i unterdrücken:

$$\bar{w}(\mathbf{p}) d^3 p = (2\pi m k_B T)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k_B T}\right) d^3 p.$$

Wegen der eineindeutigen Beziehung zwischen Teilchenimpuls und Teilchengeschwindigkeit muss

$$\bar{w}(\mathbf{p}) d^3 p \stackrel{!}{=} w(\mathbf{v}) d^3 v$$

gelten. Damit ist die *Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung* bewiesen:

$$w(\mathbf{v}) d^3 v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3 v.$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.11

1. Geschwindigkeitsverteilung der Gasatome nach Aufgabe 1.4.10:

$$w(\nu) d^3\nu = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3\nu .$$

Wir benötigen hier die Verteilung der z -Komponenten der Geschwindigkeit:

$$\begin{aligned} & w(v_z) dv_z \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y w(\nu) dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z . \end{aligned}$$

Doppler-Effekt: Energie- oder Frequenzänderung bei bewegter Strahlungsquelle:

$$\begin{aligned} E &= E_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right) , \\ c &= \text{Lichtgeschwindigkeit.} \end{aligned}$$

Mittlere Energie des beobachteten Lichtes:

$$\langle E \rangle = E_0 \left(1 + \frac{\langle v_z \rangle}{c} \right) .$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} \langle v_z \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_z w(v_z) dv_z \sim \int_{-\infty}^{+\infty} v_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z = 0 \\ \implies \langle E \rangle &= E_0 . \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} E - \langle E \rangle &= E_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right) - E_0 = \frac{E_0}{c} v_z \\ \implies (\overline{\Delta E}) &= \frac{E_0}{c} \sqrt{\langle v_z^2 \rangle} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu_z \nu_z^2 \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) &= -2k_B T \frac{d}{dm} \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \\ &= -2k_B T \frac{d}{dm} \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{1/2} = (2\pi)^{1/2} (k_B T)^{3/2} m^{-\frac{3}{2}} \\ \implies \langle \nu_z^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu_z \nu_z^2 w(\nu_z) = \frac{k_B T}{m}. \end{aligned}$$

Dies entspricht dem Gleichverteilungssatz (s. Aufgabe 1.4.7)!

$$(\overline{\Delta E}) = \frac{E_0}{c} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}.$$

3. $I(E) dE$: Wahrscheinlichkeit, eine Lichtenergie aus dem Intervall $(E; E + dE)$ zu beobachten.

Wegen der eindeutigen Beziehung zwischen E und ν_z gilt:

$$\begin{aligned} I(E) dE &\stackrel{!}{=} w(\nu_z) d\nu_z, \\ \nu_z &= \frac{c}{E_0} (E - E_0) \implies d\nu_z = \frac{c}{E_0} dE \\ \implies I(E) dE &= \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mc^2}{2k_B T} \frac{(E - E_0)^2}{E_0^2}\right) \frac{c}{E_0} dE. \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.12



1.

Abb. A.6

Die Geschwindigkeiten der Gasatome genügen einer Maxwell'schen Verteilung zur Temperatur T . Ein Teilchen mit der Geschwindigkeit

$$\boldsymbol{v} = (v_x, v_y, v_z) \quad (v_z > 0)$$

erreicht genau dann innerhalb der Zeit Δt das Loch, wenn es sich in dem skizzierten schiefen Zylinder befindet. Dieser enthält

$$\frac{N}{V}(f v_z \Delta t)$$

Teilchen, von denen jedes mit der Wahrscheinlichkeit $w(\mathbf{v}) d^3 v$ die entsprechende Geschwindigkeit besitzt. Es durchqueren also in der Zeit Δt

$$\frac{N}{V}(f v_z \Delta t) w(\mathbf{v}) d^3 v$$

Teilchen mit einer Geschwindigkeit aus dem *Volumenelement* $d^3 v$ um \mathbf{v} das Loch. Die Gesamtzahl aller aus dem Behälter entweichenden Atome erhalten wir durch Summation über alle in Frage kommenden Geschwindigkeiten:

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta N}{\Delta t} &= \frac{N}{V} f \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_0^{+\infty} dv_z v_z w(\mathbf{v}) \\ &= \frac{N}{V} f \int_0^{\infty} dv_z v_z w(v_z). \end{aligned}$$

Wegen der endlichen Maße des Behälters ist dieser Ausdruck natürlich nicht ganz korrekt. So kann selbstverständlich die Höhe $v_z \Delta t$ des schiefen Zylinders (s. Bild) nicht größer als L_z sein. Auch $|v_x|$ und $|v_y|$ können eigentlich nicht beliebig groß werden, wenn der Zylinder vollständig innerhalb des Behälters liegen soll. Da die Geschwindigkeitskomponenten v_x , v_y , v_z jedoch in der Form $\exp(-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2))$ für einen raschen Abfall der Maxwell-Verteilung $w(\mathbf{v})$ sorgen, machen wir sicher nur einen unbedeutenden Fehler, wenn wir als Integrationsgrenzen für v_x und v_y $\pm\infty$ wählen und entsprechend beliebig große **positive** v_z -Werte zulassen. – Die Maxwell-Verteilung $w(v_z)$ haben wir in Lösung 1.4.11 berechnet. Mit $\Delta t \rightarrow dt$ bleibt zu lösen:

$$\begin{aligned} -\frac{dN}{dt} &= \frac{N}{V} f \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} dv_z v_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \\ &= -\frac{N}{V} f \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{m} \int_0^{\infty} dv_z \frac{d}{dv_z} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \\ \implies -\frac{dN}{dt} &= f \frac{N}{V} \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

2. Integration der obigen Differentialgleichung:

$$\frac{N}{N_0} = \exp \left[-\frac{f}{V} \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} (t - t_0) \right].$$

Ideales Gas: $pV = Nk_B T$

$$T, V \text{ fest} \implies \frac{p}{p_0} = \frac{N}{N_0},$$

$$\frac{p}{p_0} = e^{-1} \implies t_e - t_0 = \frac{V}{f} \left(\frac{2\pi m}{k_B T} \right)^{1/2}.$$

3. Wir zerlegen die kinetische Energie wie folgt:

$$\langle T \rangle = \langle T_x \rangle + \langle T_y \rangle + \langle T_z \rangle,$$

$$\langle T_{x,y,z} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_{x,y,z}^2 \rangle.$$

Die x - und y -Beiträge sind außerhalb und innerhalb des Behälters gleich, und es gilt nach dem Gleichverteilungssatz ((1.113) und Aufgabe 1.4.7)):

$$\langle T_x \rangle_{a,i} = \langle T_y \rangle_{a,i} = \frac{1}{2} k_B T.$$

Der z -Beitrag ist jedoch unterschiedlich. Nach Teil 1 gilt im Außenraum:

$$\begin{aligned} \langle v_z^2 \rangle_a &= \frac{\int_0^\infty dv_z v_z^2 w(v_z) \frac{1}{V} f v_z \Delta t}{\int_0^\infty dv_z w(v_z) \frac{1}{V} f v_z \Delta t} = \frac{\int_0^\infty dv_z v_z^3 \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right)}{\int_0^\infty dv_z v_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right)}, \\ \int_0^\infty dv v^3 e^{-\alpha v^2} &= -\frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty dv v^2 \frac{d}{dv} e^{-\alpha v^2} = \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty dv v e^{-\alpha v^2}, \\ \implies \langle v_z^2 \rangle_a &= \frac{2k_B T}{m} \implies \langle T_z \rangle_a = k_B T. \end{aligned}$$

Damit gilt also:

$$\langle T \rangle_a = 2k_B T; \quad \langle T \rangle_i = \frac{3}{2} k_B T \iff \frac{\langle T \rangle_a}{\langle T \rangle_i} = \frac{4}{3}.$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.13

1. Teilchendichte: $n(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle$

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \frac{\int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N d^3 p_1 \cdots d^3 p_N \left(\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right) e^{-\beta H}}{\int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N d^3 p_1 \cdots d^3 p_N e^{-\beta H}} \\ &= \frac{\int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \left(\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right) \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)\right)}{\int \cdots \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)\right)} \\ &= N \frac{\int d^3 r_1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \exp(-\beta v(\mathbf{r}_1))}{\int d^3 r_1 \exp(-\beta v(\mathbf{r}_1))} \end{aligned}$$

\implies Barometrische Höhenformel

$$n(\mathbf{r}) = N \frac{\exp(-\beta v(\mathbf{r}))}{\int d^3 r_1 \exp(-\beta v(\mathbf{r}_1))}.$$

2. Schwerkraftfeld: $v(\mathbf{r}) = v(z) = mgz$ (z -Achse vertikal nach oben!)

$$\implies n(\mathbf{r}) = n(z) = c \exp(-\beta mgz) = n(0) \exp(-\beta mgz).$$

Druck des idealen Gases:

$$\begin{aligned} p(z) &= n(z) k_B T \\ \implies p(z) &= p(0) \exp(-\beta mgz). \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.14

1. Ideales Gas:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N T_i(\mathbf{p}_i) .$$

Relativistische Ein-Teilchen-Energien ((2.63), Bd. 4):

$$T_i(\mathbf{p}_i) = \sqrt{c^2 \mathbf{p}_i^2 + m^2 c^2} \xrightarrow[m=0]{} cp_i .$$

Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \iint d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\int d^3p e^{-\beta cp} \right)^N , \\ \int d^3p e^{-\beta cp} &= 4\pi \int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta cp} = \frac{4\pi}{(\beta c)^3} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x} = \frac{4\pi}{(\beta c)^3} \Gamma(3) = \frac{8\pi}{(\beta c)^3} \\ \implies Z_N(T, V) &= \frac{1}{N!} \left[\frac{8\pi V}{(\beta c h)^3} \right]^N . \end{aligned}$$

2. Innere Energie (1.141):

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = 3N \frac{1}{\beta} \implies U(T, V, N) = 3Nk_B T .$$

3. Druck p (1.142):

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} \\ \implies p &= \frac{N}{V} k_B T = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \end{aligned}$$

(Achtung: statt $\frac{2}{3} \frac{U}{V}$ wie im nicht-relativistischen Fall).

4. Freie Energie (1.144):

$$F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N = -Nk_B T \left[\ln \left(\frac{8\pi V}{(ch)^3} \right) + 3 \ln k_B T - \ln N + 1 \right] .$$

Dabei haben wir erneut die Stirling-Formel

$$\ln N! = N(\ln N - 1)$$

ausgenutzt. Wir überprüfen:

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = +Nk_B T \frac{1}{V} \stackrel{1.4,12.3}{=} p .$$

5. Enthalpie: $H = U + pV = 4Nk_B T$.
6. Entropie:

$$S(T, V, N) = \frac{1}{T}(U - F) = Nk_B \left(\ln \frac{V}{N} + \ln \frac{8\pi}{(ch)^3} + 3 \ln k_B T + 4 \right) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} .$$

7. Wärmekapazitäten:

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = 4Nk_B , \\ C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = 3Nk_B . \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.4.15

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} = \exp(-\beta F(T, V, N))$$

$$H = H_0 + H_1$$

$$\implies \exp(-\beta F) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H_0) \left(1 - \beta H_1 + \frac{1}{2!} \beta^2 H_1^2 + \dots \right).$$

Für das freie System gilt:

$$\exp(-\beta F_0) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H_0} .$$

Mittelwerte im freien System:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle^{(0)} &= \frac{\int \dots \int d^{3N}q d^{3N}p A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H_0(\mathbf{q}, \mathbf{p})}}{\int \dots \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H_0(\mathbf{q}, \mathbf{p})}} \\ &= e^{+\beta F_0} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int d^{3N}q d^{3N}p A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H_0} . \end{aligned}$$

Dies wird in $e^{-\beta F}$ benutzt:

$$\begin{aligned}\exp(-\beta F) &= \exp(-\beta F_0) - \beta \langle H_1 \rangle^{(0)} e^{-\beta F_0} + \frac{1}{2} \beta^2 \langle H_1^2 \rangle^{(0)} e^{-\beta F_0} + \dots \\ &= \exp(-\beta F_0) \left\{ 1 - \beta \langle H_1 \rangle^{(0)} + \frac{1}{2} \beta^2 \langle H_1^2 \rangle^{(0)} + \dots \right\}.\end{aligned}$$

Es gilt also ($\ln(1 \pm x) \approx \pm x - (1/2)x^2$):

$$\begin{aligned}-\beta F &= -\beta F_0 + \ln \left\{ 1 - \beta \langle H_1 \rangle^{(0)} + \frac{1}{2} \beta^2 \langle H_1^2 \rangle^{(0)} + \dots \right\} \\ &\approx -\beta F_0 - \beta \langle H_1 \rangle^{(0)} + \frac{1}{2} \beta^2 \left(\langle H_1^2 \rangle^{(0)} - \langle H_1 \rangle^{(0)}{}^2 \right) \\ \implies F(T, V, N) &= F_0(T, V, N) + \langle H_1 \rangle^{(0)} - \frac{1}{2} \beta \left(\langle H_1^2 \rangle^{(0)} - \langle H_1 \rangle^{(0)}{}^2 \right).\end{aligned}$$

Man vergleiche diesen Ausdruck mit dem quantenmechanischen Resultat (2.128).

Abschnitt 1.5.4

Lösung zu Aufgabe 1.5.1

- Kanonische Zustandssumme für N nicht-wechselwirkende Teilchen im Volumen V nach (1.138):

$$\begin{aligned}Z_N^{(0)}(T, V) &= \frac{V^N}{\lambda^{3N}(T)N!}, \\ \lambda(T) &= \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}.\end{aligned}$$

Großkanonische Zustandssumme (1.159):

$$\Xi_\mu^{(0)}(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z_0^N \frac{V^N}{\lambda^{3N}(T)N!} = \exp \left(z_0 \frac{V}{\lambda^3(T)} \right); \quad z_0 = e^{\beta \mu_0}.$$

2. Großkanonisches Potential:

$$\begin{aligned}-pV &= \Omega(T, V, \mu_0) = -k_B T \ln \Xi_\mu^{(0)}(T, V) = -k_B T \left(z_0 \frac{V}{\lambda^3} \right) \\ &= -k_B T \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu_0} \left(z_0 \frac{V}{\lambda^3} \right) = -k_B T \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu_0} \ln \Xi_\mu^{(0)}(T, V) \right)_{T,V} \\ &\stackrel{(1.168)}{=} -k_B T \langle N \rangle\end{aligned}$$

$$\implies pV = \langle N \rangle k_B T.$$

3. Fugazität, chemisches Potential:

$$\begin{aligned}z_0 \frac{V}{\lambda^3} &= \ln \Xi_\mu^{(0)} \stackrel{2}{=} \langle N \rangle, \\ \beta \mu_0 &= \ln z_0 = \ln \left(\frac{\langle N \rangle \lambda^3}{V} \right), \\ \mu_0 &= k_B T \ln \left(\langle N \rangle h^3 / V (2\pi m k_B T)^{3/2} \right) \\ &= k_B T \ln \left(\frac{ph^3}{(k_B T)^{5/2} (2\pi m)^{3/2}} \right) = \mu_0(T, p).\end{aligned}$$

4. Nach (1.167) gilt:

$$\begin{aligned}w_N(T, V) &= \frac{z_0^N Z_N^{(0)}(T, V)}{\Xi_{\mu_0}(T, V)}, \quad \Xi_\mu^{(0)}(T, V) \stackrel{1,3}{=} \exp(\langle N \rangle) \\ \implies w_N(T, V) &= e^{-\langle N \rangle} \left(\langle N \rangle^N \frac{\lambda^{3N}}{V^N} \right) \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \\ &= e^{-\langle N \rangle} \frac{\langle N \rangle^N}{N!}\end{aligned}$$

Poisson-Verteilung.

Lösung zu Aufgabe 1.5.2

Freie Energie nach (1.181):

$$\begin{aligned}F(T, V, \langle N \rangle) &= \mu \langle N \rangle - k_B T \ln \Xi_\mu(T, V) \\ \text{mit } \mu &= \mu(T, V, \langle N \rangle).\end{aligned}$$

Dann folgt:

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} \\
 &= \mu + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} \langle N \rangle - k_B T \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_\mu(T, V) \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} \\
 &\stackrel{(1.168)}{=} \mu + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} \langle N \rangle - \langle N \rangle \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} = \mu(T, V, \langle N \rangle) \quad \text{q. e. d.}
 \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 1.5.3

Entropie als Funktion von T, V, μ :

$$S(T, V, \mu) \stackrel{(1.177)}{=} - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} \stackrel{(1.178)}{=} k_B \left[\ln \Xi_\mu(T, V) + T \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi_\mu \right)_{V,\mu} \right].$$

Aufgabe 1.5.1 \implies

$$\Xi_\mu(T, V) = \exp \left(z \frac{V}{\lambda^3} \right); \quad z = e^{\beta \mu}.$$

Mit

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{T}; \quad \frac{\partial z}{\partial T} = \mu z \left(-\frac{\beta}{T} \right)$$

folgt dann:

$$S(T, V, \mu) = k_B \left(z \frac{V}{\lambda^3} + \frac{1}{2} T z \frac{3V}{\lambda^4} \frac{\lambda}{T} - T \frac{V}{\lambda^3} \mu z \frac{\beta}{T} \right) = k_B \frac{zV}{\lambda^3} \left[\frac{5}{2} - \beta \mu \right].$$

Wir setzen aus Aufgabe 1.5.1

$$\mu(T, V, \langle N \rangle) = k_B T \ln \left(\frac{\langle N \rangle \lambda^3}{V} \right)$$

ein:

$$S(T, V, \langle N \rangle) = k_B \langle N \rangle \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{\langle N \rangle \lambda^3} \right) \right].$$

Das stimmt exakt mit der Sackur-Tetrode-Gleichung überein, wenn man den Scharmittelwert $\langle N \rangle$ mit der thermodynamischen Zustandsvariable *Teilchenzahl* identifiziert.

Lösung zu Aufgabe 1.5.4

1. Hamilton-Funktion:

$$H_{\sum N_l}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H_{\sum N_l}(\boldsymbol{\pi}_1, \boldsymbol{\pi}_2, \dots, \boldsymbol{\pi}_n)$$

$$\boldsymbol{\pi}_i = (\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) .$$

Wir haben zu beachten, dass nur die Vertauschung von Teilchen ein und derselben Komponenten **nicht** zu einem neuen Zustand führt. Das modifiziert den Faktor der *korrekten Boltzmann-Abzählung* wie beim Phasenvolumen $\Gamma(E)$ in (1.130). Für den Erwartungswert (1.162) einer Phasenraumobservablen F gilt deshalb:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\Xi_{\{\mu_l\}}(T, V)} \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_n=0}^{\infty} \frac{1}{\prod_{i=1}^n h^{3N_i} N_i!}$$

$$\cdot \int \cdots \int \prod_{i=1}^n d^{3N_i} q_i d^{3N_i} p_i \exp \left[-\beta \left(H_{\sum N_l}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_l \mu_l N_l \right) \right] F_{\sum N_l}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) .$$

Nutzt man diese Formel speziell für $F = \mathbf{1}$ aus, so folgt:

$$\Xi_{\{\mu_l\}}(T, V) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_n=0}^{\infty} \frac{1}{\prod_{i=1}^n h^{3N_i} N_i!} \int \cdots \int \prod_{i=1}^N d^{3N_i} q_i d^{3N_i} p_i$$

$$\cdot \exp \left[\beta \left(H_{\sum N_l}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{l=1}^n \mu_l N_l \right) \right] .$$

2. Bei fehlender Wechselwirkung zwischen den Komponenten:

$$H_{\sum N_l}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{l=1}^n H_{N_l}(\mathbf{q}_l, \mathbf{p}_l) .$$

Damit ist klar, dass die Zustandssumme faktorisiert:

$$\Xi_{\{\mu_l\}}(T, V) = \prod_{l=1}^n \Xi_{\mu_l}(T, V),$$

$$\Xi_{\mu_l}(T, V) = \sum_{N_l=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N_l} N_l!} \iint d^{3N_l} q_l d^{3N_l} p_l \exp \left[-\beta \left(H_{N_l}(\mathbf{q}_l, \mathbf{p}_l) - \mu_l N_l \right) \right] .$$

3. Teilergebnisse können von Aufgabe 1.5.1 übernommen werden:

$$\Xi_{\mu_r}^{(0)}(T, V) = \exp \left(z_r \frac{V}{\lambda_r^3(T)} \right) ,$$

$$\lambda_r(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_r k_B T}} ; \quad z_r = e^{\beta \mu_r} .$$

Dies bedeutet:

$$\Xi_{\{\mu_r\}}^{(0)}(T, V) = \exp \left[V \sum_{r=1}^n \frac{e^{\beta \mu_r}}{\lambda_r^3(T)} \right] = \exp \left[\sum_{r=1}^n \langle N_r \rangle \right] .$$

4.

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \Xi_{\{\mu_r\}}^{(0)}(T, V) = \sum_{r=1}^N \langle N_r \rangle, \quad pV = k_B T \sum_{r=1}^n \langle N_r \rangle .$$

Lösung zu Aufgabe 1.5.5

Zunächst folgt mit der Kettenregel ((1.237), Bd. 1):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_{T,\langle N \rangle} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{T,\mu} \\ &= - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\langle N \rangle} \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,\langle N \rangle} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{T,\mu} . \end{aligned}$$

An (1.177) liest man die folgende Maxwell-Relation des großkanonischen Potentials ab:

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} .$$

Zwischenergebnis:

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\langle N \rangle} \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,\langle N \rangle} \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} .$$

Für das großkanonische Potential gilt wie für die anderen thermodynamischen Potentiale eine *Homogenitätsrelation* (s. Abschn. 3.3, Bd. 4):

$$\Omega(T, \lambda V, \mu) = \lambda \Omega(T, V, \mu) \quad \lambda \in \mathbf{R} .$$

Dies bedeutet auch:

$$p(T, \lambda V, \mu)(\lambda V) = \lambda p(T, V, \mu)V .$$

Es muss also für beliebige reelle λ

$$p(T, \lambda V, \mu) = p(T, V, \mu)$$

sein. p ist deshalb nur von T und μ abhängig:

$$p = p(T, \mu)$$

(s. (1.193) für den Spezialfall des idealen Gases). Damit ist formal natürlich auch

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T, \langle N \rangle} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T, V} .$$

Die Indizierungen $\langle N \rangle$ und V sind redundant. Das obige *Zwischenergebnis* liefert damit bereits die in der Aufgabe gestellte Behauptung.

Lösung zu Aufgabe 1.5.6

1. Großkanonische Zustandssumme nach (1.159):

$$\Xi_z(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \iint d^3N q d^3N p e^{-\beta H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})} .$$

Nach (1.162) gilt dann offensichtlich:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= -\frac{1}{\Xi_z} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \Xi_z(T, V) \right)_{z, V} = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{z, V} , \\ \langle H^2 \rangle &= \frac{1}{\Xi_z} \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \Xi_z(T, V) \right)_{z, V} . \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die Energieschwankung:

$$\begin{aligned} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \\ &= \frac{1}{\Xi_z} \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \Xi_z(T, V) \right)_{z, V} - \frac{1}{\Xi_z^2} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \Xi_z(T, V) \right)_{z, V}^2 \\ &= \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{z, V} . \end{aligned}$$

Also gilt:

$$(\overline{\Delta E})_r = \left(\frac{\left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{z,V}}{\left[\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{z,V} \right]^2} \right)^{1/2}.$$

2. Ideales Gas (s. Lösung zu Aufgabe 1.5.1):

$$\begin{aligned} \ln \Xi_z(T, V) &= \frac{zV}{\lambda^3(T)} = \langle N \rangle, \quad (1.137) \quad \lambda = \alpha \beta^{1/2} \\ \implies \langle H \rangle &= \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T = \frac{3}{2} \langle N \rangle \frac{1}{\beta}. \end{aligned}$$

Ferner gilt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{z,V} &= \frac{15}{4} \frac{zV}{\lambda^3} \frac{1}{\beta^2} = \frac{15}{4} \langle N \rangle \frac{1}{\beta^2} \\ \implies (\overline{\Delta E})_r &= \left(\frac{5}{3} \frac{1}{\langle N \rangle} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Abschnitt 2.1.3

Lösung zu Aufgabe 2.1.1

1. $\{|\varphi_n\rangle\}$: von-System

$$\text{Sp } \widehat{F}^+ = \sum_n \langle \varphi_n | \widehat{F}^+ | \varphi_n \rangle = \sum_n (\langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_n \rangle)^* = (\text{Sp } \widehat{F})^*.$$

2. Folgt direkt aus:

$$\langle \varphi_n | (\alpha \widehat{F} + \beta \widehat{G}) | \varphi_n \rangle = \alpha \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_n \rangle + \beta \langle \varphi_n | \widehat{G} | \varphi_n \rangle.$$

3.

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\widehat{F}^+ \widehat{F}) &= \sum_n \langle \varphi_n | \widehat{F}^+ \widehat{F} | \varphi_n \rangle = \sum_{n,m} \langle \varphi_n | \widehat{F}^+ | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \widehat{F} | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_{n,m} |\langle \varphi_m | \widehat{F} | \varphi_n \rangle|^2 \geq 0. \end{aligned}$$

4. Für zwei Operatoren gilt:

$$\begin{aligned}\mathrm{Sp}(\widehat{F}\widehat{G}) &= \sum_n \langle \varphi_n | \widehat{F}\widehat{G} | \varphi_n \rangle = \sum_{n,m} \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \widehat{G} | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_{n,m} \langle \varphi_m | \widehat{G} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_m \rangle = \sum_m \langle \varphi_m | \widehat{GF} | \varphi_m \rangle = \mathrm{Sp}(\widehat{GF}).\end{aligned}$$

Daraus folgt unmittelbar die zyklische Invarianz, zum Beispiel:

$$\mathrm{Sp}(\widehat{F}(\widehat{G}\widehat{H})) = \mathrm{Sp}((\widehat{G}\widehat{H})\widehat{F}).$$

5. $\widehat{U}\widehat{U}^+ = \widehat{U}^+\widehat{U} = \mathbf{1}$.

Wir benutzen die unter 4 bewiesene *zyklische Invarianz* der Spur:

$$\mathrm{Sp}(\widehat{U}^+\widehat{F}\widehat{U}) = \mathrm{Sp}(\widehat{F}\widehat{U}\widehat{U}^+) = \mathrm{Sp}(\widehat{F}\mathbf{1}) = \mathrm{Sp}\widehat{F}.$$

Lösung zu Aufgabe 2.1.2

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m|; \quad \langle \psi_m | \psi_m \rangle = 1, \\ \{|\psi_m\rangle\} &\text{ nicht orthogonal; } \quad \sum_m p_m = 1.\end{aligned}$$

1. $\hat{\rho}$ hermitesch, da der Projektor $|\psi_m\rangle \langle \psi_m|$ hermitesch ist und alle p_m reell sind.
2. $\{|\tilde{\varphi}_i\rangle\}$ -Basis des Hilbert-Raums:

$$\mathrm{Sp} \hat{\rho} = \sum_m p_m \sum_i \langle \tilde{\varphi}_i | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \tilde{\varphi}_i \rangle = \sum_m p_m \langle \psi_m | \psi_m \rangle = \sum_m p_m = 1.$$

3. $\hat{\rho}$ auch jetzt nicht-negativ:

$$\langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle = \sum_m p_m |\langle \varphi | \psi_m \rangle|^2 \geq 0$$

für jedes beliebige $|\varphi\rangle$.

- 4.

$$\hat{\rho} |\rho_n\rangle = \rho_n |\rho_n\rangle.$$

Wegen 1 sind die $|\rho_n\rangle$ orthonormal. Die Eigenwerte ρ_n sind reell und wegen 3 sogar nicht-negativ. Außerdem gilt wegen 2:

$$\sum_n \rho_n = 1.$$

Spektralzerlegung:

$$\hat{\rho} = \sum_n \rho_n |\rho_n\rangle \langle \rho_n| .$$

Die Voraussetzung (2.2) für den Statistischen Operator ist also eigentlich redundant.

Lösung zu Aufgabe 2.1.3

$$\rho^2 = \alpha^2 \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 3 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 3 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} = \alpha^2 \begin{pmatrix} 2 & \dots & \dots \\ \dots & 6 & \dots \\ \dots & \dots & 8 \end{pmatrix}$$

Das bedeutet:

$$\text{Sp } \rho^2 = \alpha^2 \cdot 16$$

Für $\alpha = 1/4$ beschreibt ρ also einen reinen Zustand!

Abschnitt 2.2.3

Lösung zu Aufgabe 2.2.1

Mikrokanonische Gesamtheit (2.17):

$$p_m = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} , & \text{falls } E < E_m < E + \Delta \\ 0 , & \text{sonst.} \end{cases}$$

Phasenvolumen, Zustandssumme:

$$\Gamma(E) = \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} 1 .$$

Entropie und Phasenvolumen (2.20):

$$S(E) = k_B \ln \Gamma(E) \quad \simeq \quad \Gamma(E) = \exp \left(\frac{S}{k_B} \right) .$$

Freie Energie in der mikrokanonischen Gesamtheit:

$$F = U - TS = E - TS \quad \simeq \quad \Gamma(E) = \exp \left(-\frac{F - E}{k_B T} \right) .$$

Es bleibt also:

$$p_m = \begin{cases} \exp\left(-\frac{S}{k_B}\right) = \exp(\beta(F-E)) & , \text{ falls } E < E_m < E + \Delta \\ 0 & , \text{ sonst.} \end{cases}$$

Lösung zu Aufgabe 2.2.2

1. $\{|\varphi_i\rangle\}$: von-System

$$\begin{aligned} |E_m\rangle &= \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| E_m \rangle \\ \implies \hat{\rho} &= \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} \sum_{i,j} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| E_m \rangle \langle E_m | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j| \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_{i,j} \alpha_{ij}(E) |\varphi_i\rangle \langle \varphi_j|, \\ \alpha_{ij}(E) &= \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} \langle \varphi_i | E_m \rangle \langle E_m | \varphi_j \rangle . \end{aligned}$$

Matrixelemente von $\hat{\rho}$ in der Basis $\{|\varphi_i\rangle\}$:

$$(\hat{\rho}(\varphi))_{rt} = \frac{1}{\Gamma(E)} \alpha_{rt}(E) .$$

Phasenvolumen:

$$\begin{aligned} \Gamma(\varphi) &= \text{Sp} \left(\sum_{i,j} \alpha_{ij}(E) |\varphi_i\rangle \langle \varphi_j| \right) \\ &= \sum_n \alpha_{nn}(E) = \sum_n \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} \langle \varphi_n | E_m \rangle \langle E_m | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} \langle E_m | \left(\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \right) |E_m \rangle = \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} 1 = \Gamma(E) . \end{aligned}$$

Das Phasenvolumen ist natürlich darstellungsunabhängig.

2.

$$\widehat{A} |a_n\rangle = a_n |a_n\rangle ,$$

$$\begin{aligned}
 |a_n\rangle &= \sum_m |E_m\rangle \langle E_m | a_n \rangle \\
 \implies \hat{\rho}\hat{A} &= \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_m^{E < E_m < E+\Delta} |E_m\rangle \langle E_m | \hat{A}, \\
 (\hat{\rho}\hat{A})_{ij} &= \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_m^{E < E_m < E+\Delta} \langle a_i | E_m \rangle \langle E_m | \hat{A} | a_j \rangle \\
 &= \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_m^{E < E_m < E+\Delta} a_j \langle a_i | E_m \rangle \langle E_m | a_j \rangle.
 \end{aligned}$$

Die Spur ist unabhängig von der Darstellung:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}) = \sum_i (\hat{\rho}\hat{A})_{ii} = \frac{1}{\Gamma(E)} \sum_m^{E < E_m < E+\Delta} \sum_i a_i |\langle a_i | E_m \rangle|^2.$$

Die Interpretation des Ergebnisses liegt auf der Hand.

Lösung zu Aufgabe 2.2.3

1.

$\Gamma(E)$ = Anzahl der zur Energie E möglichen Zustände

- = Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, bei gegebener, durch $M = N_\uparrow - N_\downarrow$ bestimmter Energie die Spins auf N Plätze zu verteilen.
- $\hat{=}$ Entartungsgrad der Energie E .

$$\Gamma(E) = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!}.$$

Entropie: $S = k_B \ln \Gamma(E)$.

Stirling-Formel für $N \gg 1$: $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$

$$\implies S(E, N) \approx k_B \left\{ N(\ln N - 1) - N_\uparrow(\ln N_\uparrow - 1) - N_\downarrow(\ln N_\downarrow - 1) \right\},$$

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow,$$

$$S(E, N) = k_B \left\{ N_\uparrow \ln \frac{N}{N_\uparrow} + N_\downarrow \ln \frac{N}{N_\downarrow} \right\},$$

$$\begin{aligned} N_{\uparrow} &= \frac{1}{2}(N + M) ; \quad N_{\downarrow} = \frac{1}{2}(N - M) \\ \implies S(M, N) &= \frac{1}{2}k_B \left\{ (N + M) \ln \frac{2N}{N + M} + (N - M) \ln \frac{2N}{N - M} \right\} . \end{aligned}$$

2. Temperatur:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_N \left(\frac{\partial M}{\partial E} \right)_N = -\frac{1}{\mu_B B} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_N , \\ \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_N &= \frac{1}{2}k_B \left\{ \ln \frac{2N}{N + M} + (N + M) \left(-\frac{1}{N + M} \right) \right. \\ &\quad \left. + (N - M) \left(+\frac{1}{N - M} \right) - \ln \frac{2N}{N - M} \right\} \\ &= \frac{1}{2}k_B \ln \frac{N - M}{N + M} \\ \implies \frac{1}{T} &= \frac{k_B}{2\mu_B B} \ln \frac{N + M}{N - M} . \end{aligned}$$

Die Temperatur kann also auch **negativ** werden, wenn nämlich $N - M > N + M$, d. h. $N_{\downarrow} > N_{\uparrow}$ ist. In dem Fall steht die Mehrzahl der Spins antiparallel zum Feld. Parallelstellung bedeutet für einen Spin das Energieniveau $-\mu_B B$, Antiparallelstellung $+\mu_B B$. *Negative Temperaturen* liegen vor, wenn das energetisch höhere Niveau stärker (!) besetzt ist.

3. Innere Energie:

$$\begin{aligned} \frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} &= \exp(\beta 2\mu_B B) , \\ M &= N \frac{M}{N} = N \frac{\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} - 1}{\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} + 1} \\ \implies E &= -M\mu_B B = N\mu_B B \frac{1 - \exp(2\beta\mu_B B)}{1 + \exp(2\beta\mu_B B)} = \\ &= -N\mu_B B \tanh(\beta\mu_B B) \equiv U(T, N, B) . \end{aligned}$$

4. Wärmekapazität:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = -N\mu_B B \frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta\mu_B B) = N \frac{\mu_B^2 B^2}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2(\beta\mu_B B)} .$$

Lösung zu Aufgabe 2.2.4

1.

N_r = Besetzungszahl des Niveaus ϵ_r ,

$$E = \sum_r \epsilon_r N_r .$$

Die Energie ist also durch die Verteilung $\{N_r\}$ der Besetzungszahlen bestimmt. Diese sei zunächst fest vorgegeben:

$$\Gamma(\{N_r\}) = \frac{N!}{\prod_r N_r!} ,$$

$$S(E) = S(\{N_r\}) = k_B \ln \Gamma(\{N_r\}) = k_B \left[N (\ln N - 1) - \sum_r N_r (\ln N_r - 1) \right] ,$$

2. Die wahrscheinlichste Verteilung der N Teilchen auf die einzelnen Niveaus ist die mit der maximalen Zahl an Realisierungsmöglichkeiten. Wir haben also das Maximum von $\Gamma(\{N_r\})$ zu suchen, das natürlich mit dem von $\ln \Gamma$ übereinstimmt. Dabei sind die Nebenbedingungen

$$N = \sum_r N_r; \quad E = \sum_r \epsilon_r N_r$$

zu beachten. Diese koppeln wir nach dem *Lagrange'schen Variationsprinzip* mit zunächst unbestimmten Multiplikatoren α_1, α_2 an die Extremalbedingung an:

$$\begin{aligned} & \delta \left(\ln \Gamma + \alpha_1 \sum_r N_r + \alpha_2 \sum_r \epsilon_r N_r \right) \stackrel{!}{=} 0 \\ \iff & - \sum_r \delta N_r (\ln N_r - 1) - \sum_r \delta N_r + \alpha_1 \sum_r \delta N_r + \alpha_2 \sum_r \epsilon_r \delta N_r \stackrel{!}{=} 0 \\ \iff & \sum_r (\ln N_r - \alpha_1 - \alpha_2 \epsilon_r) \delta N_r \stackrel{!}{=} 0 . \end{aligned}$$

Durch die Einführung der Lagrange'schen Multiplikatoren ist die Variation frei. Wir können δN_r beliebig wählen, zum Beispiel ein $\delta N_r \neq 0$, die anderen alle gleich Null. Dies bedeutet:

$$\ln N_r = \alpha_1 + \alpha_2 \epsilon_r \iff N_r = \exp(\alpha_1 + \alpha_2 \epsilon_r) .$$

3. Die Extremalbedingung kann offensichtlich auch wie folgt geschrieben werden:

$$\delta S + k_B \alpha_1 \delta N + k_B \alpha_2 \delta E \stackrel{!}{=} 0 .$$

Damit bilden wir:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E &= -k_B \alpha_1 \stackrel{(1.96)}{=} -\frac{\mu}{T}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N &= -k_B \alpha_2 \stackrel{(1.89)}{=} \frac{1}{T} \\ \implies \alpha_1 &= \frac{\mu}{k_B T} = \beta \mu; \quad \alpha_2 = -\frac{1}{k_B T} = -\beta.\end{aligned}$$

Verteilung:

$$N_r = \exp[-\beta(\epsilon_r - \mu)].$$

Das chemische Potential μ bestimmt sich letztlich aus der Bedingung:

$$N \stackrel{!}{=} \sum_r \exp[-\beta(\epsilon_r - \mu)].$$

Die ϵ_r sind bekannt!

Wesentliche Teile dieser Ableitung werden in Abschn. 2.3.4 zur *Kanonischen Gesamtheit* noch einmal auftauchen.

Lösung zu Aufgabe 2.2.5

Zweidimensionaler, harmonischer Oszillator:

Bekannte Eigenwerte des harmonischen Oszillators:

$$E_{n_x n_y} = \hbar \omega (n + 1) = \hbar \omega (n_x + n_y + 1) = \hbar \omega [n_x + (n - n_x) + 1] \equiv E_n,$$

$$0 \leq n_x \leq n.$$

Eigenzustände sind Produktzustände (Abschn. 4.4.6, Bd. 5 Teil 1):

$$|n_x, n - n_x\rangle \equiv |n_x\rangle |n - n_x\rangle,$$

$|n_x\rangle$: n_x -ter Oszillatoreigenzustand in x -Richtung,

$|n - n_x\rangle$: $(n - n_x)$ -ter Oszillatoreigenzustand in y -Richtung.

Quantenmechanisches Phasenvolumen:

$\Gamma(E_n)$: Zahl der Zustände $|n_x, n - n_x\rangle$ mit der Energie E_n (Entartungsgrad!).

n_x kann die $n+1$ Werte $0, 1, 2, \dots, n$ annehmen, $n_y = n - n_x$ ist dann bereits festgelegt:

$$\implies \Gamma(E_n) = n + 1 .$$

Statistischer Operator:

$$\hat{\rho}(E_n) \equiv \frac{1}{n+1} \sum_{n_x=0}^n |n_x, n-n_x\rangle \langle n_x, n-n_x| .$$

Erwartungswerte für $\widehat{A} = \hat{p}_x, \hat{q}_x$:

$$\langle \widehat{A}^2 \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \widehat{A}^2) = \frac{1}{n+1} \sum_{\mu, \nu} \sum_{n_x=0}^n \langle \mu, \nu | n_x, n-n_x \rangle \langle n_x, n-n_x | \widehat{A}^2 | \mu, \nu \rangle .$$

$\widehat{A} = \widehat{A}^+$ wirkt nur auf die x -Komponente:

$$\begin{aligned} \langle \widehat{A}^2 \rangle &= \frac{1}{n+1} \sum_{\mu, \nu} \sum_{n_x=0}^n \delta_{\mu, n_x} \delta_{\nu, n-n_x} \delta_{n-n_x, \nu} \langle n_x | \widehat{A}^+ \widehat{A} | \mu \rangle \\ &= \frac{1}{n+1} \sum_{n_x=0}^n \langle n_x | \widehat{A}^+ \widehat{A} | n_x \rangle . \end{aligned}$$

Nach (4.127), (4.128) in Bd. 5 Teil 1:

$$\begin{aligned} \hat{q}_x &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^+) ; \quad \hat{p}_x = -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a - a^+) \\ \implies \hat{q}_x |n_x\rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a |n_x\rangle + a^+ |n_x\rangle) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n_x} |n_x-1\rangle + \sqrt{n_x+1} |n_x+1\rangle) , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{p}_x |n_x\rangle &= -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a |n_x\rangle - a^+ |n_x\rangle) = \\ &= -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\sqrt{n_x} |n_x-1\rangle - \sqrt{n_x+1} |n_x+1\rangle) \\ \implies \langle n_x | \hat{q}_x^+ \hat{q}_x | n_x \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} (n_x + n_x + 1) , \end{aligned}$$

$$\langle n_x | \hat{p}_x^+ \hat{p}_x^- | n_x \rangle = \frac{\hbar m \omega}{2} (n_x + n_x + 1) ,$$

$$\sum_{n_x=0}^n (2n_x + 1) = \frac{1}{2}(n+1)(2n+2) = (n+1)^2 .$$

Damit gilt also:

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{1}{2} \hbar m \omega (n+1) ; \quad \langle \hat{q}_x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (n+1) .$$

Erwartungswerte für $\widehat{B} = \hat{p}_y, \hat{q}_y$: Die analoge Ableitung liefert

$$\langle \hat{p}_y^2 \rangle = \langle \hat{p}_x^2 \rangle ; \quad \langle \hat{q}_y^2 \rangle = \langle \hat{q}_x^2 \rangle .$$

Kinetische Energie:

$$\langle \widehat{T} \rangle = \frac{1}{2m} \langle \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega (n+1) = \frac{1}{2} E_n .$$

Potentielle Energie:

$$\langle \widehat{V} \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \hat{q}_x^2 + \hat{q}_y^2 \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega (n+1) = \frac{1}{2} E_n .$$

Lösung zu Aufgabe 2.2.6

1. $\Gamma_N(E)$ ist die Anzahl der *denkbaren* Zustände zur Energie E und damit gleich der Anzahl der Möglichkeiten, N_0 Oszillatorquanten über N Oszillatoren zu verteilen. $E_0 = 1/2N\hbar\omega$ ist gerade die *Nullpunktsenergie* des Gesamtsystems. Kennzeichnet man die N_0 Oszillatorquanten durch Kreuze ($\times \times \times \times$) und die N Oszillatoren durch volle Kreise ($\bullet \bullet \bullet \bullet$), so kann man zum Abzählen schematisch jedem Oszillator *vertikal* die ihm zugehörigen Quanten zuordnen:



Das kann man auch in eine *horizontale* Version bringen, indem man die Oszillatorquanten rechts neben dem jeweiligen Oszillator anordnet:

• × × • • • × × × • × × × • • ×

$\Gamma_N(E)$ ist dann offensichtlich gleich der Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, die $N_0 + N$ Symbole anzugeben. $(N_0 + N)!$ ist die Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten. Die $N_0!$ Möglichkeiten, die Oszillatorquanten (Kreuze) untereinander zu vertauschen, führt ebenso wenig wie die $N!$ Vertauschungen der Oszillatoren (volle Punkte) untereinander zu einer neuen Anordnung (zu einem neuen Zustand). Das bedeutet:

$$\Gamma_N(E) = \frac{(N_0 + N)!}{N_0! N!} .$$

2. Mithilfe der Stirling-Formel folgt für die Entropie:

$$\begin{aligned} S_N(E) &= k_B \left\{ (N_0 + N) (\ln(N_0 + N) - 1) \right. \\ &\quad \left. - N_0 (\ln N_0 - 1) - N (\ln N - 1) \right\} \\ &= k_B \left\{ (N_0 + N) \ln(N_0 + N) - N_0 \ln N_0 - N \ln N \right\} . \end{aligned}$$

N ist fest. Die Energieabhängigkeit kommt deshalb über N_0 ins Spiel:

$$N_0 = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}N .$$

Temperatur:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial N_0} \right)_N \left(\frac{\partial N_0}{\partial E} \right)_N \\ &= \frac{k_B}{\hbar\omega} \left\{ \ln(N_0 + N) + 1 - \ln N_0 - 1 \right\} \\ &\approx \frac{1}{T} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{N_0 + N}{N_0} . \end{aligned}$$

3.

$$\exp(\beta\hbar\omega) = \frac{N_0 + N}{N_0} \quad \leadsto \quad N_0(T) = \frac{N}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

Abschnitt 2.3.5

Lösung zu Aufgabe 2.3.1

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{H} \rangle &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z; \quad \langle \hat{H}^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z \\
 \implies \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} Z \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) \\
 &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \stackrel{2.30}{=} -\frac{\partial}{\partial \beta} U = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \\
 &= C_V k_B T^2 \\
 \implies \sqrt{\frac{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}{\langle \hat{H} \rangle^2}} &= \frac{\sqrt{C_V k_B T^2}}{U}.
 \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.2

1. Statistischer Operator in der kanonischen Gesamtheit:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum_m e^{-\beta E_m} |E_m\rangle \langle E_m|.$$

Soll für den linearen harmonischen Oszillatoren untersucht werden:

$$\hat{H} |E_m\rangle = E_m |E_m\rangle.$$

Ortsraumdarstellung:

$$\rho(q) = \frac{1}{Z} \sum_m e^{-\beta E_m} |\langle q | E_m \rangle|^2;$$

$\langle q | E_m \rangle \equiv \varphi_m(q)$: reelle Eigenfunktion des harmonischen Oszillators.

Ableitung nach q :

$$\frac{d}{dq} \rho(q) = \frac{2}{Z} \sum_m e^{-\beta E_m} \varphi_m(q) \frac{d}{dq} \varphi_m(q).$$

Erinnerung an die Quantenmechanik:

$$\frac{d}{dq} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}(a - a^+) ; \quad q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^+) .$$

Damit wird aus der obigen Differentialgleichung:

$$\frac{d}{dq}\rho(q) = \frac{1}{Z}\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \sum_m e^{-\beta E_m} \varphi_m(q)(a - a^+)\varphi_m(q) .$$

Mit

$$a\varphi_m = \sqrt{m}\varphi_{m-1} ; \quad a^+\varphi_m = \sqrt{m+1}\varphi_{m+1}$$

folgt dann:

$$\frac{d}{dq}\rho(q) = \frac{1}{Z}\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \sum_m e^{-\beta E_m} \varphi_m(q) (\sqrt{m}\varphi_{m-1}(q) - \sqrt{m+1}\varphi_{m+1}(q)) .$$

Wir benutzen $E_{m+1} = E_m + \hbar\omega$ und $m \rightarrow m+1$ im ersten Summanden:

$$\frac{d}{dq}\rho(q) = \frac{1}{Z}\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \sum_m e^{-\beta E_m} \sqrt{m+1} (\varphi_{m+1}(q)\varphi_m(q)e^{-\beta\hbar\omega} - \varphi_m(q)\varphi_{m+1}(q)) .$$

Es bleibt also:

$$\frac{d}{dq}\rho(q) = \frac{1}{Z}\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} (e^{-\beta\hbar\omega} - 1) \sum_m \sqrt{m+1} \varphi_{m+1}(q)\varphi_m(q) e^{-\beta E_m} .$$

Wir nutzen jetzt die Rekursionsformel ((4.168), Bd. 5 Teil 1) aus:

$$\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} q\varphi_m(q) = \sqrt{m+1}\varphi_{m+1}(q) + \sqrt{m}\varphi_{m-1}(q) .$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} q\rho(q) &= \frac{1}{Z} \sum_m e^{-\beta E_m} q\varphi_m^2(q) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{1}{Z} \sum_m e^{-\beta E_m} (\sqrt{m+1}\varphi_{m+1}(q) + \sqrt{m}\varphi_{m-1}(q))\varphi_m(q) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{1}{Z} \sum_m e^{-\beta E_m} \sqrt{m+1} \varphi_{m+1}(q)\varphi_m(q) (1 + e^{-\beta\hbar\omega}) . \end{aligned}$$

Durch Vergleich finden wir:

$$\frac{d}{dq} \rho(q) = \frac{2m\omega}{\hbar} \frac{e^{-\beta\hbar\omega} - 1}{1 + e^{-\beta\hbar\omega}} \rho(q) q .$$

Damit bleibt schlussendlich:

$$\frac{d}{dq} \rho(q) = \left(-\frac{2m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right) q \rho(q) .$$

2.

$\langle q | \hat{\rho} | q \rangle$: Anteil, mit dem der durch $\hat{\rho}$ beschriebene gemischte Zustand in $|q\rangle$ enthalten ist.

Die temperaturabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit sollte normiert sein:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq \rho(q) = 1 .$$

Lösung der Differentialgleichung:

$$\rho(q) = A e^{-\alpha q^2} ; \quad \alpha = \frac{m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) .$$

Normierungsbedingung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq \rho(q) = A \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \stackrel{!}{=} 1 .$$

Dies hat zur Folge:

$$A = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} .$$

Die „thermische“ Aufenthaltswahrscheinlichkeit dehnt sich mit zunehmender Temperatur immer weiter aus!

Lösung zu Aufgabe 2.3.3

Die Energieeigenwerte des 2d-Oszillators sind bekannt:

$$\begin{aligned}E_n &= \hbar\omega\left(n_1 + \frac{1}{2} + n_2 + \frac{1}{2}\right) \\&= \hbar\omega(n+1) \\n &= n_1 + n_2 = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}$$

Bei gegebenem n können n_1 die Werte $0, 1, 2, \dots, n$ und n_2 die Werte $n - n_1$ durchlaufen. Der Entartungsgrad beträgt also: $g_n = n+1$. Damit lautet die Zustandsdichte des 2d-Oszillators:

$$Z_2 = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) e^{-\beta\hbar\omega(n+1)}$$

Das lässt sich weiter umformen:

$$\begin{aligned}Z_2 &= -\frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega)} e^{-\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n \\&= -\frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega)} \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\&= \frac{+e^{-\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^2} \\&= \left[e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right]^2 \\&= \left[e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n \right]^2 \\&= \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} \right]^2\end{aligned}$$

In der Klammer steht die Zustandssumme des eindimensionalen Oszillators. Also gilt:

$$Z_2 = Z_1^2$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.4

1. Da es im idealen Gas keine Wechselwirkungen gibt, ist

$$Z_N(T, V) = (Z_1(T, V))^n,$$

$$Z_1(T, V) = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \equiv Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z,$$

$$Z_x = \sum_{n_x} \exp \left(-\beta \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right),$$

Z_y, Z_z : analog .

2.

$$\begin{aligned} Z_x &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left(-\beta \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \frac{x^2}{L_x^2} \right) = \frac{L_x}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-y^2} = \frac{L_x}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m\pi}{2\beta}} \\ \implies Z_N(T, V) &= \left[L_x L_y L_z \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \beta^{-\frac{3}{2}} \right]^N = V^N \beta^{-\frac{3N}{2}} \alpha^{\frac{3N}{2}}; \quad \alpha = \frac{m}{2\pi \hbar^2}. \end{aligned}$$

3. Innere Energie:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N,$$

$$\ln Z_N(T, V) = N \ln V - \frac{3}{2} N \ln \beta + \frac{3}{2} N \ln \alpha$$

$$\implies U = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.5

Eigenzustände in der Besetzungszahldarstellung:

$$|N\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle \cdots |n_N\rangle \equiv |n_1 n_2 \cdots n_N\rangle.$$

Eigenenergien des Einzeloszillators:

$$\epsilon_{n_i} = \hbar \omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right).$$

Gesamtenergie:

$$E_{|N\rangle} \equiv E(\{n_i\}) = \hbar \omega \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right).$$

Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_N(T) &= \text{Sp } e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{|N\rangle} \langle N | e^{-\beta \hat{H}} | N \rangle \\ &= \sum_{\{n_i\}} \exp \left[-\beta \hbar \omega \sum_{j=1}^N \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \exp \left(-\beta N \frac{\hbar \omega}{2} \right) \sum_{n_1} e^{-\beta \hbar \omega n_1} \dots \sum_{n_N} e^{-\beta \hbar \omega n_N} \\ &= \exp \left(-\beta N \frac{\hbar \omega}{2} \right) \prod_{i=1}^N \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n_i} \right) \\ &= \exp \left(-\beta N \frac{\hbar \omega}{2} \right) \left[\sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n \right]^N \\ &= \exp \left(-\beta N \frac{\hbar \omega}{2} \right) \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right]^N \\ &= \exp \left(-\beta N \frac{\hbar \omega}{2} \right) \left[\frac{\exp(\frac{1}{2}\beta \hbar \omega)}{\exp(\frac{1}{2}\beta \hbar \omega) - \exp(-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega)} \right]^N \\ \implies Z_N(T) &= \left[\frac{1}{2 \sinh(\frac{1}{2}\beta \hbar \omega)} \right]^N. \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.6

1. Innere Energie, Gl. (2.30):

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T, V) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_N(T, V)$$

$$\ln Z_N(T, V) = N(\ln \gamma + \ln V - \ln N + 3 \ln T)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_N(T, V) = \frac{3N}{T}$$

$$\Rightarrow U = 3Nk_B T$$

Entropie:

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$F = -k_B T \ln Z_N(T, V)$$

$$\Rightarrow S(T, V, N) = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_N(T, V))$$

$$= k_B \ln Z_N(T, V) + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_N(T, V)$$

$$= k_B \left(N \ln \left(\gamma \frac{V}{N} T^3 \right) + 3N \right)$$

$$= Nk_B \ln \left(e^3 \gamma \frac{V}{N} T^3 \right)$$

2. Es gilt allgemein: $S > 0$ (s. Gl. (2.20)). Deshalb ist für S aus 1. zu fordern:

$$e^3 \gamma \frac{V}{N} T^3 > 1 .$$

Die S-Formel ist somit nur für $T > T^*$ brauchbar mit

$$T^* = \frac{1}{e} \left(\frac{N}{\gamma V} \right)^{1/3}$$

3. Thermische Zustandsgleichung

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N \right) = k_B T \cdot \frac{N}{V} \quad (\text{s. 1.})$$

Somit:

$$pV = Nk_B T$$

wie beim idealen Gas, aber

$$pV = \frac{1}{3}U ,$$

d. h. $x = 1/3$ (dagegen $x = 2/3$ beim klassischen idealen Gas). $x = 1/3$ typisch für relativistische Teilchen!

4. Chemisches Potential

$$\begin{aligned}
 \mu(T, V, N) &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \\
 &= -k_B T \left(\frac{\partial}{\partial N} \ln Z_N \right)_{T, V} \\
 &= -k_B T \ln \left(\gamma \frac{V}{N} T^3 \right) + k_B T \\
 &= k_B T \left(1 - \ln \left(\gamma \frac{V}{N} T^3 \right) \right) \\
 \text{Für } T = T^* &: \ln \left(\gamma \frac{V}{N} T^3 \right) = -3 \Rightarrow \mu = 4k_B T \\
 \text{Für } T \rightarrow \infty &: \mu \approx -3k_B T \ln T
 \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.7

1. Die Oszillationen in den drei Raumrichtungen sind ungekoppelt. Deshalb faktoriert die Zustandssumme:

$$Z = (Z_x Z_y Z_z)^N.$$

Wie in Aufgabe 2.3.5:

$$Z_{x,y,z} = \sum_n \exp \left[-\frac{\hbar \omega_{x,y,z}}{k_B T} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{x,y,z} \right)}.$$

2.

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = N(U_x + U_y + U_z),$$

$$U_{x,y,z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{x,y,z} = \frac{\hbar \omega_{x,y,z}}{2} \coth \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{x,y,z} \right).$$

3. Wärmekapazität:

$$C_V = N(C_{Vx} + C_{Vy} + C_{Vz}),$$

$$\frac{d}{dx} \coth x = -\frac{1}{\sinh^2 x},$$

$$C_{Vx} = \frac{\partial U_x}{\partial T} = \frac{1}{2} \hbar \omega_x \frac{-1}{\sinh^2 \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_x} \frac{1}{2} \hbar \omega_x \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right)$$

$$\implies C_{V,x,y,z} = k_B \left(\frac{\beta \hbar \omega_{x,y,z}}{2 \sinh \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{x,y,z}} \right)^2,$$

$$\sinh x \approx \begin{cases} x & \text{für } x \ll 1, \\ \frac{1}{2} e^x & \text{für } x \gg 1. \end{cases}$$

Damit folgt für $\hbar \omega_x = \hbar \omega_y \gg k_B T$; $\hbar \omega_z \ll k_B T$:

$$C_V \approx N k_B \left[2 \left(\frac{\hbar \omega_x}{k_B T} \right)^2 \exp \left(-\frac{\hbar \omega_x}{k_B T} \right) + 1 \right].$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.8

1. Jeder Spin S_i hat zwei Einstellmöglichkeiten $\implies 2^n$ verschiedene Spinzustände.
Kanonische Zustandssumme:

$$Z_N(T) = \text{Sp } e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{\sigma_1}^{\pm \frac{1}{2}} \dots \sum_{\sigma_N}^{\pm \frac{1}{2}} \exp \left(\beta \sum_{i=1}^{N-1} J_i \sigma_i \sigma_{i+1} \right).$$

$$Z_{N+1} = \underbrace{\sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} \exp \left(\beta \sum_{i=1}^{N-1} J_i \sigma_i \sigma_{i+1} \right)}_{Z_N(T)} \underbrace{\sum_{\sigma_{N+1}}^{\pm \frac{1}{4}} \exp \left(\beta J_N \overbrace{\sigma_N \sigma_{N+1}}^{\frac{1}{4}} \right)}_{2 \cosh(\frac{1}{4} \beta J_N)}$$

$$= 2 Z_N(T) \cosh \left(\frac{1}{4} \beta J_N \right).$$

2. Der Einzelspin hat keine Wechselwirkungen, aber zwei Einstellmöglichkeiten:

$$Z_1(T) = \sum_{\sigma_1}^{\pm \frac{1}{2}} e^0 = 2.$$

Rekursionsformel aus Teil 1:

$$Z_N(T) = 2 Z_{N-1}(T) \cosh \left(\frac{1}{4} \beta J_{N-1} \right)$$

$$= 2^2 Z_{N-2}(T) \cosh \left(\frac{1}{4} \beta J_{N-1} \right) \cosh \left(\frac{1}{4} \beta J_{N-2} \right) = \dots =$$

$$= 2^N \prod_{i=1}^{N-1} \cosh \left(\frac{1}{4} \beta J_i \right).$$

$$\langle S_i^z S_{i+1}^z \rangle = \frac{1}{Z_N} \text{Sp}(S_i^z S_{i+1}^z e^{-\beta \widehat{H}}) = \frac{1}{Z_N} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial J_i} \text{Sp}(e^{-\beta \widehat{H}}) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial J_i} \ln Z_N .$$

Mit obigem Resultat für $Z_N(T)$ folgt:

$$\begin{aligned} \langle S_i^z S_{i+1}^z \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{4} \beta \frac{\left[\prod_{m=1}^{i-1} \cosh\left(\frac{1}{4}\beta J_m\right) \right] \sinh\left(\frac{1}{4}\beta J_i\right) \left[\prod_{m=i+1}^{N-1} \cosh\left(\frac{1}{4}\beta J_m\right) \right]}{2^N \prod_{m=1}^{N-1} \cosh\left(\frac{1}{4}\beta J_m\right)} \\ &= \frac{1}{4} \tanh\left(\frac{1}{4}\beta J_i\right) . \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.9

1. Eigenwerte:

$$E_\sigma = -2\mu_B B \sum_{i=1}^N \sigma_i ; \quad |\sigma\rangle \equiv |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle .$$

Jedes σ_i kann zwei Werte annehmen. Es gibt also insgesamt 2^N Möglichkeiten für den Spinzustand $|\sigma\rangle$. Zwei Zustände haben immer dann dieselbe Energie, wenn die Anzahl der feldparallelen (und damit auch die der feldantiparallelen) Spins gleich ist. Die beiden Extremwerte von E_σ sind die, bei denen alle Spins parallel bzw. alle Spins antiparallel zum Feld orientiert sind. Insgesamt sind folgende Energien möglich:

$$E_n = -\mu_B B(2n - N); \quad n = 0, 1, \dots, N .$$

Entartungsgrad g_n : Zahl der Möglichkeiten, aus N Gitterplätzen n auszusortieren.

$$g_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n} .$$

2. $Z(T, B) = \text{Sp } e^{-\beta \widehat{H}}$ Energiedarstellung:

$$\begin{aligned} Z(T, B) &= \sum_{n=0}^N g_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} (e^{+\beta \mu_B B})^n (e^{-\beta \mu_B B})^{N-n} \\ &= (e^{+\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B})^N = [2 \cosh(\beta \mu_B B)]^N . \end{aligned}$$

3. Freie Energie:

$$F(T, B) = -k_B T \ln Z(T, B) = -N k_B T \ln [2 \cosh(\beta \mu_B B)] .$$

Innere Energie:

$$U(T, B) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N\mu_B B \tanh(\beta\mu_B B) .$$

4. Entropie:

$$S(T, B) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B = +Nk_B [\ln(2 \cosh \beta\mu_B B) - \beta\mu_B B \tanh(\beta\mu_B B)] .$$

5. Wärmekapazität:

$$\begin{aligned} C_B &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = -\frac{N}{T} \mu_B B \left(\tanh \beta\mu_B B - \beta\mu_B B \frac{1}{\cosh^2 \beta\mu_B B} - \tanh \beta\mu_B B \right) \\ &\implies C_B = k_B N \left[\frac{\beta\mu_B B}{\cosh \beta\mu_B B} \right]^2 . \end{aligned}$$

6. Mittleres magnetisches Moment:

$$\begin{aligned} M &= \text{Sp} \left(\hat{\rho} \sum_{i=1}^N 2\mu_B \hat{S}_i^z \right) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n g_n e^{-\beta E_n} \left(-\frac{1}{B} E_n \right) = \quad (\text{Energiedarstellung}) \\ &= \frac{1}{B} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &\implies M(T, B) = N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B) . \end{aligned}$$

7. $\beta\mu_B B \ll 1$:

$$\tanh(\beta\mu_B B) \approx \beta\mu_B B \implies M(T, B) \approx N\mu_B \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (\text{Curie-Gesetz}) .$$

Dies stimmt bis auf den Faktor $\frac{1}{3}$ mit dem klassischen Ergebnis überein!
 $\beta\mu_B B \gg 1$:

$$\tanh(\beta\mu_B B) \approx 1 \implies M(T, B) \approx N\mu_B \quad (\text{Sättigung}) .$$

Dies stimmt mit dem klassischen Ergebnis überein! Alle Spins (Momente) sind feldparallel ausgerichtet.

8. Der Dritte Hauptsatz ist erfüllt:

$$S(T \rightarrow 0, B) \approx Nk_B [\ln(e^{\beta\mu_B B}) - \beta\mu_B B] = 0 \quad (\text{unabhängig von } B!) ,$$

$$C_B \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 .$$

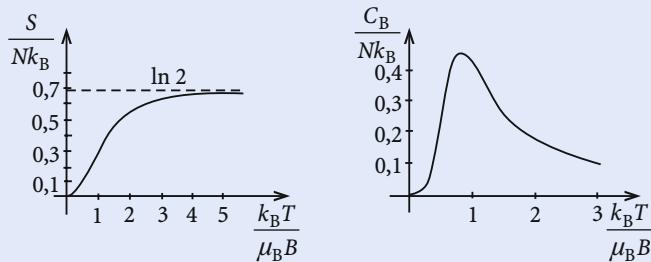


Abb. A.7

Lösung zu Aufgabe 2.3.10

1. Wechselwirkungsfreie Momente:

$$Z(T, B) = (Z_1(T, B))^N ,$$

$$Z_1(T, B) = \text{Sp}[\exp(+\beta\hat{\mu} \cdot \mathbf{B})] ,$$

$$\mu \cdot \mathbf{B} = g_J \mu_B M_J B \quad (\text{Eigenwerte!}) ,$$

M_J = magnetische Quantenzahl, durchläuft die Werte $J, J-1, \dots, -J$

$$\begin{aligned} \implies Z_1(T, B) &= \sum_{M_J=-J}^{+J} \exp(+\beta g_J \mu_B M_J B) \\ &= \exp(\beta g_J \mu_B J B) \sum_{n=0}^{2J} [\exp(-\beta g_J \mu_B B)]^n \\ &= \exp(\beta g_J \mu_B J B) \frac{1 - \exp[-\beta g_J \mu_B B(2J+1)]}{1 - \exp(-\beta g_J \mu_B B)} \\ &= \frac{\exp[\beta g_J \mu_B B(J + \frac{1}{2})] - \exp[-\beta g_J \mu_B B(J + \frac{1}{2})]}{\exp[\frac{1}{2}\beta g_J \mu_B B] - \exp[-\frac{1}{2}\beta g_J \mu_B B]} \\ \implies Z_1(T, B) &= \frac{\sinh[\beta g_J \mu_B B(J + \frac{1}{2})]}{\sinh(\frac{1}{2}\beta g_J \mu_B B)} . \end{aligned}$$

2. Magnetisches Moment:

$$M = N \langle g_J \mu_B \hat{J}^z \rangle = \frac{1}{B} N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(T, B) = \frac{N}{B} \frac{1}{Z_1(T, B)} \frac{\partial Z_1(T, B)}{\partial \beta},$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \frac{\sinh[x(J + \frac{1}{2})]}{\sinh(\frac{1}{2}x)} &= \frac{1}{\sinh \frac{1}{2}x} \left(J + \frac{1}{2} \right) \cosh \left[x \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \frac{\sinh[x(J + \frac{1}{2})]}{\sinh^2(\frac{1}{2}x)} \cosh \left(\frac{1}{2}x \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M &= Ng_J \mu_B \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\beta g_J \mu_B B \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{1}{2} \beta g_J \mu_B B \right) \right\} \\ &= M_0 B_J (\beta g_J \mu_B B). \end{aligned}$$

3a) $J = 1/2$:

$$B_{1/2}(x) = 2 \coth(2x) - \coth x = 2 \frac{\coth^2 x + 1}{2 \coth x} - \coth x = \frac{1}{\coth x} = \tanh x.$$

Für $J = \frac{1}{2}$ reproduziert sich, wie es auch sein muss, das Ergebnis der letzten Aufgabe. Dabei ist für $J = S = \frac{1}{2}$ noch $g_J = 2$ zu berücksichtigen.

3b) $J \rightarrow \infty$ (*klassischer Grenzfall*):

$$B_\infty(x) = \coth x - \frac{1}{x}.$$

Dabei haben wir im zweiten Summanden wegen des gegen Null strebenden Argumentes die Reihenentwicklung

$$\coth z = \frac{1}{z} + \frac{z}{3} - \frac{z^3}{45} + O(z^5)$$

benutzt. $B_\infty(x)$ ist die klassische *Langevin-Funktion*. Wie wir in der Lösung zu Aufgabe 1.4.6 berechnet haben, bestimmt diese das magnetische Moment bei einer klassischen Behandlung des Problems, wenn die Richtungsquantelung außer acht gelassen wird.

3c) $\beta \mu_B B \gg 1$: Tiefe Temperaturen, hohe Felder:

$$B_J \rightarrow 1 \implies M \rightarrow M_0 \quad \text{Sättigung.}$$

Alle magnetischen Momente sind parallel zum Feld ausgerichtet!

3d) $\beta\mu_B B \ll 1$: Wir brechen die obige Reihenentwicklung nach dem linearen Term ab:

$$\begin{aligned} B_J(x) &= \frac{1}{3} \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right)^2 x - \frac{1}{(2J)^2} x \right] + O(x^3) \approx \frac{J+1}{3J} x \\ \implies M &= Ng_J J \mu_B \frac{J+1}{3J} \beta g_J J \mu_B B = \frac{c}{T} B, \\ C &= N \left[g_J^2 J (J+1) \right] \frac{\mu_B^2}{3k_B}: \quad \text{Curie-Konstante.} \end{aligned}$$

Das ist das bekannte *Curie'sche Gesetz* für den *Langevin-Paramagneten* (s. (1.25), Bd. 4) für $B = \mu_0 H$. Man zieht bisweilen μ_0 mit in die Curie-Konstante C , ebenso wie das Volumen V , wenn die *Magnetisierung* M/V diskutiert wird (s. (4.136)). V ist in einem solchen Fall lediglich ein Parameter, keine thermodynamische Variable!

Lösung zu Aufgabe 2.3.11

1. Klassischer Gleichverteilungssatz (1.110):

$$\begin{aligned} \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle &= \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = k_B T, \\ \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle &= \frac{1}{m} \langle p_j^2 \rangle; \quad \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = m \omega_j^2 \langle q_j^2 \rangle \\ \implies U &= \langle H \rangle = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{1}{2m} \langle p_j^2 \rangle + \frac{1}{2} m \omega_j^2 \langle q_j^2 \rangle \right) \\ &= \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right) = 3Nk_B T. \end{aligned}$$

Wärmekapazität:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B \quad (\text{Dulong-Petit-Gesetz}).$$

2. *Einstein-Annahme*: $\omega_j \equiv \omega_E \quad \forall j$:

Quantenmechanische, kanonische Zustandssumme nach Lösung 2.3.5:

$$Z_N(T) = \left[\frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar \omega_E}{2k_B T})} \right]^{3N}.$$

Innere Energie:

$$\begin{aligned} U(T, N) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T) = 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_E \right) \right] \\ &= \frac{3}{2} N \hbar \omega_E \coth \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_E \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{3N}{2} \hbar \omega_E . \end{aligned}$$

Wärmekapazität:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{4} N k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} = 3N k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{\left[\exp(\Theta_E/T) - 1 \right]^2} .$$

Hohe Temperaturen: $T \gg \Theta_E$:

$$\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \approx \frac{1}{(1 + (\Theta_E/T) - 1)^2} \implies C = 3N k_B .$$

Für hohe Temperaturen geht also das quantenmechanische in das klassische Resultat über. Letzteres verletzt den Dritten Hauptsatz, **muss** deshalb für tiefe Temperaturen versagen.

Tiefe Temperaturen: $T \ll \Theta_E$:

$$C \approx 3N k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 .$$

Die Einstein-Theorie des Kristallgitters erfüllt offensichtlich den Dritten Haupt- satz.

Der klassische Gleichverteilungssatz ist nur im Grenzfall hoher Temperaturen akzeptabel.

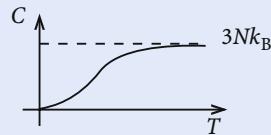
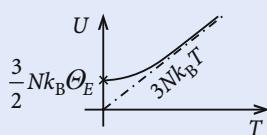


Abb. A.8

Lösung zu Aufgabe 2.3.12

Die Zustandssumme für einen Einzeloszillatator ist dieselbe wie in der vorigen Aufgabe:

$$Z_1^{(j)}(T) = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j\right)}.$$

Da es sich um ungekoppelte Oszillatoren handelt, lautet die Gesamtzustandssumme:

$$Z_N(T) = \prod_{j=1}^{3N} Z_1^{(j)}(T).$$

Für die innere Energie folgt dann:

$$\begin{aligned} U(T, N) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N(T) = +\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{j=1}^{3N} \ln \left[2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j\right) \right] \\ &= \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2} \hbar \omega_j \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j\right). \end{aligned}$$

Das drücken wir durch die Zustandsdichte aus:

$$U(T, N) = \int_0^\infty d\omega D(\omega) \left(\frac{1}{2}\hbar\omega\right) \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right).$$

Wärmekapazität:

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{k_B}{4} \int_0^\infty d\omega D(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \\ &= \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \omega^2 d\omega. \end{aligned}$$

Variablensubstitution:

$$\begin{aligned} x &= \beta\hbar\omega; \quad \Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad \text{Debye-Temperatur} \\ \implies C &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}. \end{aligned}$$

Hohe Temperaturen: $\Theta_D/T \ll 1$: x im Integranden dann natürlich ebenfalls klein gegen 1:

$$\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^4 (1 + x + \dots)}{(1 + x + \dots - 1)^2} \approx x^2$$

$$\implies C \approx 3Nk_B .$$

Das ist gerade das klassische Dulong-Petit-Resultat!

Tiefe Temperaturen: $\Theta_D/T \gg 1$: Obere Integrationsgrenze kann näherungswise zu $+\infty$ gewählt werden:

$$C \approx 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^\infty dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = \alpha T^3 , \quad \alpha = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{Nk_B}{\Theta_D^3} .$$

Das ist das berühmte *Debye'sche T^3 -Gesetz*. Der Dritte Hauptsatz ist offensichtlich erfüllt.

Lösung zu Aufgabe 2.3.13

Ortho-H₂: parallele Kernspins

\implies Triplet-Spinzustand:

$$|1,1\rangle = |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle ,$$

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle) ,$$

$$|1,-1\rangle = |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$$

\implies Ortsanteil der Wellenfunktion antisymmetrisch

$$\implies l = 1, 3, 5, \dots$$

Para-H₂: antiparallele Kernspins

\implies Singulett-Spinzustand:

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$$

- \implies Ortsanteil der Wellenfunktion symmetrisch
 $\implies l = 0, 2, 4, 6, \dots$

1. Zustandssummen:

$$Z = \sum_l g_l \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \right],$$

g_l : Entartungsgrad,

$$g_l^{\text{ortho}} = 3(2l+1)$$

$(2l+1)$: Entartung bzgl. \hat{L}_z ,

3: Entartung des Triplet-Spinzustands,

$$g_l^{\text{para}} = 2l+1.$$

$$\begin{aligned} Z_{\text{ortho}}(T) &= \sum_l^{1,3,5,\dots} 3(2l+1) \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \right] \\ &= 3 \sum_{n=0}^{\infty} (4n+3) \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} (2n+1)(2n+2) \right], \\ Z_{\text{para}}(T) &= \sum_l^{0,2,4,\dots} (2l+1) \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \right] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (4n+1) \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 2n(2n+1) \right]. \end{aligned}$$

Innere Energien:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta},$$

$$U_{\text{ortho}}(T) = \frac{1}{Z_{\text{ortho}}} \sum_l^{1,3,5,\dots} 3 \frac{\hbar^2}{2J} (2l+1) l(l+1) \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \right],$$

$$U_{\text{para}}(T) = \frac{1}{Z_{\text{para}}} \sum_l^{0,2,4,\dots} \frac{\hbar^2}{2J} (2l+1) l(l+1) \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \right].$$

Wärmekapazitäten:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} U,$$

$$C_{\text{ortho}} = -\frac{1}{k_B T^2} \left\{ U_{\text{ortho}}^2(T) - \frac{1}{Z_{\text{ortho}}} \sum_l^{1,3,\dots} 3(2l+1) \left[\frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \right]^2 \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \right] \right\},$$

$$C_{\text{para}} = -\frac{1}{k_B T^2} \left\{ U_{\text{para}}^2(T) - \frac{1}{Z_{\text{para}}} \sum_l^{0,2,\dots} (2l+1) \left[\frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \right]^2 \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \right] \right\}.$$

2. **Tiefe Temperaturen:** $\beta(\hbar^2/2J) \gg 1$:

$$Z_{\text{ortho}}(T) \approx 9 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 2 \right) + 21 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 12 \right),$$

$$Z_{\text{para}}(T) \approx 1 + 5 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 6 \right),$$

$$U_{\text{ortho}}(T) \approx \frac{18 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 2 \right) + 252 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 12 \right)}{9 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 2 \right) + 21 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 12 \right)} \frac{\hbar^2}{2J}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2J} \frac{2 + 28 \exp \left(-5\beta \frac{\hbar^2}{J} \right)}{1 + \frac{7}{3} \exp \left(-5\beta \frac{\hbar^2}{J} \right)} \approx \frac{\hbar^2}{J} \left[1 + \frac{35}{3} \exp \left(-5\beta \frac{\hbar^2}{J} \right) \right],$$

$$U_{\text{para}}(T) \approx \frac{\hbar^2}{2J} \frac{30 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 6 \right)}{1 + 5 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 6 \right)} \approx 15 \frac{\hbar^2}{J} \exp \left(-3\beta \frac{\hbar^2}{J} \right),$$

$$C_{\text{ortho}} = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} U_{\text{ortho}} \approx k_B \frac{175}{3} \left(\beta \frac{\hbar^2}{J} \right)^2 \exp \left(-5\beta \frac{\hbar^2}{J} \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0,$$

$$C_{\text{para}} \approx k_B 45 \left(\beta \frac{\hbar^2}{J} \right)^2 \exp \left(-3\beta \frac{\hbar^2}{J} \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

Hohe Temperaturen: $\beta(\hbar^2/2J) \ll 1$:

Die diskreten Energieniveaus der Zustandssumme rücken sehr eng zusammen, bilden praktisch ein Kontinuum, sodass die Summe durch ein Integral ersetzt werden kann:

$$Z_{\text{ortho}} \approx 3 \int_0^\infty (4x+3) \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} (2x+1)(2x+2) \right] dx$$

$$= 3 \int_0^\infty (4x+3) \exp \left\{ -\beta \frac{\hbar^2}{2J} \left[4 \left(x + \frac{3}{4} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] \right\} dx.$$

Substitution: $y = x + 3/4$:

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{ortho}} &= 12 \exp\left(\beta \frac{\hbar^2}{8J}\right) \int_0^\infty dy y \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 4y^2\right) \\
 &= 12 \exp\left(\beta \frac{\hbar^2}{8J}\right) \int_0^\infty dy \left[\frac{d}{dy} \exp\left(-\beta \frac{2\hbar^2}{J} y^2\right) \right] \left(-\frac{J}{4\hbar^2 \beta}\right) \\
 &= \frac{3J}{\hbar^2 \beta} \exp\left(\beta \frac{\hbar^2}{8J}\right) \approx \frac{3J}{\hbar^2 \beta}, \\
 Z_{\text{para}} &\approx \int_0^\infty (4x+1) \exp\left[-\beta \frac{\hbar^2}{2J} 2x(2x+1)\right] dx \\
 &= \exp\left(\beta \frac{\hbar^2}{8J}\right) \int_0^\infty (4x+1) \exp\left[-\beta \frac{2\hbar^2}{J} \left(x + \frac{1}{4}\right)^2\right] dx \\
 &= 4 \exp\left(\beta \frac{\hbar^2}{8J}\right) \int_0^\infty dy y \exp\left(-\beta \frac{2\hbar^2}{J} y^2\right) \\
 &= -\frac{J}{\beta \hbar^2} \exp\left(\beta \frac{\hbar^2}{8J}\right) \int_0^\infty dy \frac{d}{dy} \exp\left(-\beta \frac{2\hbar^2}{J} y^2\right) \\
 &= \frac{J}{\beta \hbar^2} \exp\left(\beta \frac{\hbar^2}{8J}\right) \approx \frac{J}{\hbar^2 \beta}, \\
 U_{\text{ortho}} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{ortho}} = \frac{1}{\beta} = k_B T, \\
 U_{\text{para}} &= k_B T \\
 \implies C_{\text{ortho}} &= C_{\text{para}} = k_B.
 \end{aligned}$$

3. Gemisch im thermischen Gleichgewicht: Dem System stehen nun **alle** Zustände zur Verfügung. Es gilt also:

$$Z(T) = Z_{\text{ortho}}(T) + Z_{\text{para}}(T).$$

Tiefe Temperaturen:

$$Z(T) \approx 1 + 9 \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{J}\right),$$

$$U(T) \approx 9 \frac{\hbar^2}{J} \frac{\exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{J}\right)}{1 + 9 \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{J}\right)} \approx 9 \frac{\hbar^2}{J} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{J}\right),$$

$$C(T) \approx 9k_B \left(\frac{\hbar^2}{Jk_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{Jk_B T}\right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

Der Dritte Hauptsatz ist erfüllt!

Gleichgewichtsverhältnis:

$$\alpha(T) \approx \frac{9 \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{J}\right)}{1 + 5 \exp\left(-3\beta \frac{\hbar^2}{J}\right)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

Für $T \rightarrow 0$ befindet sich das Teilchen im para-Zustand. Der Grundzustand des Systems ($l = 0$) ist vom para-Typ.

Hohe Temperaturen:

$$Z(T) \approx \frac{4J}{\hbar^2 \beta}, \quad U(T) \approx k_B T, \quad C(T) \approx k_B, \quad \alpha(T) = \frac{3J/\hbar^2 \beta}{J/\hbar^2 \beta} = 3.$$

Alle Niveaus sind für hohe Temperaturen gleich wahrscheinlich. Orthozustände sind mit dem Faktor 3 gewichtet.

Lösung zu Aufgabe 2.3.14

Es gelten die Relationen:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Gibbs-Duhem-Beziehung ((3.35), Bd. 4):

$$F + pV = \mu N.$$

Damit folgt:

$$-k_B T \ln Z_N(T, V) + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N} = -k_B T N \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Dies bedeutet:

$$\ln Z_N(T, V) = V \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N} + N \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} \right)_{T,V} .$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.15

Man setze:

$$x = Nz .$$

Dann gilt:

$$\Gamma(N+1) = N^{N+1} \int_0^\infty e^{-Nz} z^N dz = N^{N+1} \int_0^\infty \exp[N(\ln z - z)] dz .$$

Das Integral hat die Struktur (2.35) mit:

$$\begin{aligned} g(z) &= \ln z - z \\ \implies g'(z) &= \frac{1}{z} - 1 \implies z_0 = 1 , \\ g''(z) &= -\frac{1}{z^2} \implies g''(z_0) = -1 \quad (\text{Maximum bei } z_0). \end{aligned}$$

Einsetzen in die Sattelpunktformel (2.37):

$$\Gamma(N+1) = N^{N+1} \sqrt{\frac{2\pi}{N}} e^{-N} = \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N} = N! \quad \text{q. e. d.}$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.16

1. Taylor-Entwicklung (Lagrange-Restglied)

$$F(E) = F(\langle E \rangle) + (E - \langle E \rangle) F'(\langle E \rangle) + \frac{1}{2} (E - \langle E \rangle)^2 F''(E^*) ,$$

E^* : irgendeine feste, reelle Zahl. Wir *mitteln* die obige Gleichung:

$$\langle F(E) \rangle = F(\langle E \rangle) + \frac{1}{2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle F''(E^*) ,$$

$$F''(E^*) \geq 0 \implies \langle F(E) \rangle \geq F(\langle E \rangle) \quad \text{q. e. d.}$$

2. Wir diskutieren zunächst die entsprechende Ungleichung für die kanonische Zustandssumme.

Behauptung:

$$Z \geq \widehat{Z} = \sum_n e^{-\beta \langle \varphi_n | \widehat{H} | \varphi_n \rangle} .$$

Für den Beweis können wir annehmen, dass $\{|\varphi_n\rangle\}$ vollständig ist. Bei *Unvollständigkeit* würden auf der rechten Seite der Ungleichung positive Terme fehlen und die Ungleichung somit erst recht gültig sein.

Eigenzustände von \widehat{H} bilden auf jeden Fall ein vollständiges System:

$$\begin{aligned} |\varphi_n\rangle &= \sum_m c_{nm} |E_m\rangle ; \quad \sum_m |c_{nm}|^2 = 1 , \\ \langle \varphi_n | H | \varphi_n \rangle &= \sum_{m,m'} c_{nm}^* c_{nm'} \langle E_m | H | E_{m'} \rangle = \sum_m |c_{nm}|^2 E_m . \end{aligned}$$

Kanonische Zustandssumme Z :

$$\begin{aligned} Z &= \text{Sp}(e^{-\beta \widehat{H}}) = \sum_n \langle \varphi_n | e^{-\beta \widehat{H}} | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_n \sum_{m,m'} c_{nm}^* c_{nm'} \langle E_m | e^{-\beta \widehat{H}} | E_{m'} \rangle = \sum_n \left(\sum_m |c_{nm}|^2 e^{-\beta E_m} \right) . \end{aligned}$$

Für \widehat{Z} gilt:

$$\widehat{Z} = \sum_n e^{-\beta \langle \varphi_n | \widehat{H} | \varphi_n \rangle} = \sum_n e^{-\beta \sum_m |c_{nm}|^2 E_m} .$$

Sei nun:

$$F(E) = e^{-\beta E} \implies F''(E) \geq 0 ,$$

$$d_m \longleftrightarrow |c_{nm}|^2$$

$$\langle E \rangle = \sum_m |c_{nm}|^2 E_m$$

$$\langle F(E) \rangle = \sum_m |c_{nm}|^2 e^{-\beta E_m} .$$

Die Voraussetzungen von Teil 1. sind erfüllt:

$$\langle F(E) \rangle \geq F(\langle E \rangle)$$

$$\begin{aligned}
 & \implies \sum_m |c_{nm}|^2 e^{-\beta E_m} \geq e^{-\beta \sum_m |c_{nm}|^2 E_m} \\
 & \implies \sum_n \sum_m |c_{nm}|^2 e^{-\beta E_m} \geq \sum_n e^{-\beta \sum_m |c_{nm}|^2 E_m} \\
 & \implies Z \geq \widehat{Z} \\
 & \implies F = -k_B T \ln Z \leq -k_B T \ln \left(\sum_n e^{-\beta \langle \varphi_n | \widehat{H} | \varphi_n \rangle} \right) \quad \text{q. e. d.}
 \end{aligned}$$

Das Gleichheitszeichen gilt genau dann, wenn die $|\varphi_n\rangle$ die Eigenzustände von \widehat{H} sind.

Lösung zu Aufgabe 2.3.17

1. Umformung der Airy-Funktion:

$$\text{Ai}(\eta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} ds e^{i(\frac{s^3}{3} + \eta s)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} ds e^{\eta g(s)} .$$

Dabei haben wir definiert:

$$g(s) = is + i\frac{s^3}{3\eta} .$$

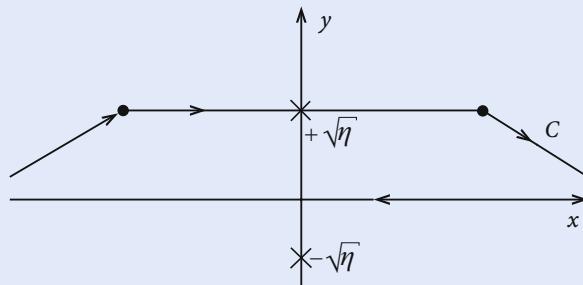


Abb. A.9

Wir untersuchen

$$\begin{aligned}
 g(z) &= g(x + iy) = i(x + iy) + i\frac{(x + iy)^3}{3\eta} = \\
 &= u(x, y) + iv(x, y)
 \end{aligned}$$

mit

$$u(x, y) = \frac{y^3}{3\eta} - \frac{x^2 y}{\eta} - y; \quad v(x, y) = \frac{x^3}{3\eta} - \frac{x y^2}{\eta} + x.$$

Wegen

$$g'(z) = i + i \frac{z^2}{\eta} \quad \text{und} \quad g'(z_0) \stackrel{!}{=} 0 = i \left(1 + \frac{z_0^2}{\eta} \right)$$

gibt es Sattelpunkte bei

$$z_0^{(\pm)} = \pm i \sqrt{\eta}.$$

Der Weg C wird so gewählt, dass er für ein endliches x -Intervall parallel zur x -Achse verläuft ($z = x + i\sqrt{\eta}$), ansonsten aber bei $\pm\infty$ in die reelle Achse einmündet.

Nach dem Cauchy'schen Integralsatz ((4.374), Bd. 3) lässt sich die Integration längs der reellen Achse durch die längs C ersetzen. Man macht sich leicht klar, dass $u(x, y)$ bei $z_0^{(+)} = i\sqrt{\eta}$ maximal wird.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} u(x, \sqrt{\eta}) &= -\frac{2x}{\sqrt{\eta}} \longrightarrow \left. \frac{d}{dx} u(x, \sqrt{\eta}) \right|_{x=0} = 0, \\ \frac{d^2}{dx^2} u(x, \sqrt{\eta}) &= -\frac{2}{\sqrt{\eta}} < 0 \quad (\text{Maximum}). \end{aligned}$$

Zur Ausnutzung der Integralabschätzung (2.37) benötigen wir:

$$\begin{aligned} g(z_0^{(+)}) &= -\frac{2}{3}\sqrt{\eta} \\ g''(z) = 2i\frac{z}{\eta} &\implies g''(z_0^{(+)}) = -\frac{2}{\sqrt{\eta}}. \end{aligned}$$

Dies ergibt schließlich die Behauptung:

$$\begin{aligned} \text{Ai}(\eta) &\simeq \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi}{-\eta g''(z_0^{(+)})}} e^{\eta g(z_0)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi}{-\eta \left(-\frac{2}{\sqrt{\eta}}\right)}} e^{-\eta \frac{2}{3}\sqrt{\eta}} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \eta^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{2}{3}\eta^{3/2}}. \end{aligned}$$

2. Die Sattelpunktmethode setzt für ihre Anwendbarkeit voraus, dass nur die unmittelbare Umgebung des Sattelpunktes auf C zum Integral beiträgt. Dies erfordert insbesondere, dass der Integrand im Unendlichen nicht divergieren darf. Untersuchung des Integranden $e^{\eta g(z)}$ im Unendlichen:

$$z = R e^{i\varphi} = R(\cos \varphi + i \sin \varphi).$$

Integrand:

$$\begin{aligned} e^{\eta g(z)} &= \exp\left(i \frac{R^3}{3} e^{3i\varphi} + i\eta R e^{i\varphi}\right) \\ &= \exp\left[-\frac{1}{3}R^3 \sin(3\varphi) - \eta R \sin \varphi\right] \exp\left[i\left(\frac{1}{3}R^3 \cos(3\varphi) + \eta R \cos \varphi\right)\right]. \end{aligned}$$

Das asymptotische Verhalten ($R \rightarrow \infty$) wird durch den Term $\exp\left(-\frac{1}{3}R^3 \sin(3\varphi)\right)$ bestimmt.

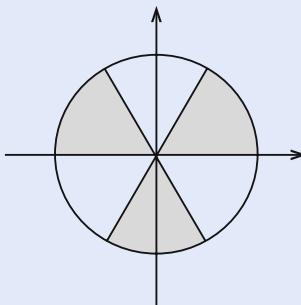


Abb. A.10

$$\sin(3\varphi) \geq 0 \quad \text{für } 0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{3}, \quad \frac{2\pi}{3} \leq \varphi \leq \pi, \quad \frac{4\pi}{3} \leq \varphi \leq \frac{5\pi}{3}.$$

In den anderen Sektoren ist $\sin(3\varphi) \leq 0$. Nur in den (schraffierten) Bereichen mit $\sin(3\varphi) \geq 0$ verschwindet der Integrand im Unendlichen, in den anderen Bereichen mit $\sin(3\varphi) \leq 0$ divergiert er. Würden wir also den Weg C durch den unteren Sattelpunkt $z_0^{(-)} = -i\sqrt{\eta}$ legen, so würde der Integrand im Unendlichen über alle Grenzen wachsen.

Lösung zu Aufgabe 2.3.18

1.

$$\begin{aligned} g'(z) &= g'(z) \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial x} + i \frac{\partial v}{\partial x} \\ g'(z) &= g'(z) \frac{\partial z}{\partial y} (-i) = -i \frac{\partial g}{\partial y} = -i \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y}. \end{aligned}$$

Die beiden Gleichungen müssen in Real- und Imaginärteil übereinstimmen:

$$\frac{\partial u}{\partial x} \stackrel{!}{=} \frac{\partial v}{\partial y}; \quad \frac{\partial v}{\partial x} \stackrel{!}{=} -\frac{\partial u}{\partial y}.$$

u und v sind beide mindestens zweimal stetig differenzierbar, da $g(z)$ analytisch:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x} = -\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$$

Dies bedeutet:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0$$

Analog findet man:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0 .$$

2.

$$\left. \frac{dg}{dz} \right|_{z=z_0} = 0 .$$

Nach Teil 1. muss dann gelten:

$$\begin{aligned} \left. \left(\frac{\partial u}{\partial x} + i \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right|_{z_0} &= 0 \quad \leadsto \quad \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{z_0} = \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{z_0} = 0 \\ \left. \left(-i \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right|_{z_0} &= 0 \quad \leadsto \quad \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{z_0} = \left. \frac{\partial v}{\partial y} \right|_{z_0} = 0 . \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 2.3.19

1. Setze

$$\sqrt{-g''(z_0)} \equiv a + ib \quad (a, b \text{ bekannt}) .$$

Dann gilt auf C :

$$\begin{aligned} z = x + iy &= \frac{t}{a + ib} + z_0 \\ &= \left(\frac{a}{a^2 + b^2} t + x_0 \right) + i \left(\frac{-b}{a^2 + b^2} t + y_0 \right) . \end{aligned}$$

Wir haben also C so zu wählen, dass für $z = x + iy$ gilt:

$$x = \frac{a}{a^2 + b^2} t + x_0 ; \quad y = \frac{-b}{a^2 + b^2} t + y_0 .$$

Das ist mit reellem t offensichtlich immer erfüllbar!

2. (a)

$$z_0 = x_0 \in \mathbb{R} ; \quad g''(z_0) > 0 .$$

Dies bedeutet

$$y_0 = 0 ; \quad a = 0 ; \quad b = \sqrt{g''(x_0)}$$

und damit auf C:

$$z = x + iy = x_0 - i\frac{1}{b}t .$$

Es handelt sich also um eine Parallele zur imaginären Achse durch den Punkt x_0 auf der reellen Achse (s. Darwin-Fowler-Methode in Abschn. 2.3.3)!

(b)

$$z_0 = i\eta , \eta \in \mathbb{R} ; \quad g''(z_0) < 0 .$$

Dies bedeutet

$$y_0 = \eta ; \quad x_0 = 0 ; \quad b = 0 ; \quad a = \sqrt{-g''(y_0)}$$

und damit auf C:

$$z = x + iy = \frac{1}{a}t + i\eta .$$

Dies ist eine Parallele zur reellen Achse durch den Punkt $z = i\eta$ (s. Aufgabe 2.3.16).

Abschnitt 2.4.2

Lösung zu Aufgabe 2.4.1

1. Realisierungsmöglichkeiten:

$$W(\{n_m(N)\}) = \frac{M!}{\prod_{m,N} n_m(N)!} .$$

Randbedingungen:

$$\begin{aligned} \sum_{m,N} n_m(N) &= M , \\ \sum_{m,N} E_m(N)n_m(N) &= E_t , \end{aligned}$$

$$\sum_{m,N} N n_m(N) = N_t .$$

2.

$$\ln W(\{n_m(N)\}) \approx M(\ln M - 1) - \sum_{m,N} n_m(N)(\ln n_m(N) - 1) .$$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$: Lagrange'sche Multiplikatoren.

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \delta \left[\ln W(\{n_m^{(0)}(N)\}) - \lambda_1 \sum_{m,N} n_m^{(0)}(N) \right. \\ &\quad \left. - \lambda_2 \sum_{m,N} E_m(N) n_m^{(0)}(N) - \lambda_3 \sum_{m,N} N n_m^{(0)}(N) \right] \\ &= \sum_{m,N} \delta n_m^{(0)}(N) \left[\ln n_m^{(0)}(N) - 1 + 1 + \lambda_1 + \lambda_2 E_m(N) + \lambda_3 N \right], \end{aligned}$$

Freie Variation \implies jeder Summand muss bereits Null sein.

$$\implies n_m^{(0)}(N) = \exp(-\lambda_1 - \lambda_2 E_m(N) - \lambda_3 N) .$$

3.

$$\begin{aligned} \ln W_{\max} &\approx M \ln M - \sum_{m,N} n_m^{(0)}(N) \ln n_m^{(0)}(N) \\ &= M \ln M - \sum_{m,N} n_m^{(0)}(N) (-\lambda_1 - \lambda_2 E_m(N) - \lambda_3 N) \\ &= M \ln M + \lambda_1 M + \lambda_2 E_t + \lambda_3 N_t , \\ \frac{1}{T} &\approx \frac{\partial}{\partial E_t} k_B \ln W_{\max} = k_B \lambda_2 , \\ -\frac{\mu}{T} &\approx \frac{\partial}{\partial N_t} k_B \ln W_{\max} = k_B \lambda_3 . \end{aligned}$$

Zwischenergebnis:

$$n_m^{(0)}(N) = e^{-\lambda_1} e^{-\beta(E_m(N) - \mu N)} .$$

Der Parameter λ_1 folgt aus der Randbedingung:

$$\begin{aligned} M &= \sum_{m,N} n_m^{(0)}(N) = e^{-\lambda_1} \sum_{m,N} e^{-\beta(E_m(N) - \mu N)} \\ \implies n_m^{(0)}(N) &= M \cdot \frac{e^{-\beta(E_m(N) - \mu N)}}{\sum_{m,N} e^{-\beta(E_m(N) - \mu N)}} . \end{aligned}$$

4.

$p_m(N) \equiv \frac{n_m^{(0)}(N)}{M}$: Wahrscheinlichkeit dafür, eines der M Einzelsysteme im Zustand $|E_m(N)\rangle$ anzutreffen.

Damit folgt für den Statistischen Operator:

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \sum_{m,N} p_m(N) |E_m(N)\rangle \langle E_m(N)| \\ &= \frac{\sum_{m,N} e^{-\beta(E_m(N)-\mu N)} |E_m(N)\rangle \langle E_m(N)|}{\sum_{m,N} e^{-\beta(E_m(N)-\mu N)}} \\ &= \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu \hat{N})}}{\sum_{m,N} e^{-\beta(E_m(N)-\mu N)}} \underbrace{\sum_{m,N} |E_m(N)\rangle \langle E_m(N)|}_1 \\ &= \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu \hat{N})}}{\sum_{m,N} e^{-\beta(E_m(N)-\mu N)}} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu \hat{N})}}{\text{Sp } e^{-\beta(\hat{H}-\mu \hat{N})}} \iff 2.69 .\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 2.4.2

$$\Xi_z(T, V) = \sum_{\hat{N}} z^{\hat{N}} Z_{\hat{N}}(T, V) .$$

z als komplexe Variable auffassen, dann ist Z_N das Residuum der komplexen Funktion: Ξ_z/z^{N+1} . Es gilt also nach dem Residuensatz:

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint_c \frac{\Xi_z}{z^{N+1}} dz ,$$

C : geschlossener Weg um die Singularität $z = 0$ in der komplexen Ebene.

Lösung zu Aufgabe 2.4.3

Man benutze Gleichung (2.87):

$$\Xi_z(T, V) = \exp(-\beta \Omega(T, V, z)) ,$$

wobei die T, V -Abhängigkeiten hier keine Rolle spielen, also unterdrückt werden können. Mit

$$\frac{\Xi_z}{z^{N+1}} \equiv \exp(Ng(z)) \rightsquigarrow g(z) = -\frac{1}{N}\beta\Omega - \left(1 + \frac{1}{N}\right)\ln z \approx -\left(\frac{1}{N}\beta\Omega + \ln z\right)$$

nimmt das Integral

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{\Xi_z}{z^{N+1}} dz$$

dann bis auf den Faktor $1/2\pi i$ die Gestalt des Integrals in (2.35) an, kann also nach der Sattelpunktsmethode ausgewertet werden.

Sattelpunktsbedingung (2.36)

$$\frac{dg}{dz} \Big|_{z_0} \stackrel{!}{=} 0 = -\left(\frac{1}{N}\beta \frac{d\Omega}{dz} + \frac{1}{z}\right) \Big|_{z_0} .$$

Nach (2.80) gilt:

$$\langle \widehat{N} \rangle = z \left(\frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_z(T, V) \right)_{T,V} = -\frac{z}{k_B T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} \right)_{T,V} .$$

Die Sattelpunktsbedingung lautet also:

$$\frac{1}{z_0} \stackrel{!}{=} \frac{1}{N} \frac{\langle \widehat{N} \rangle}{z_0} \iff \langle \widehat{N} \rangle \stackrel{!}{=} N ; \quad z_0 = e^{\beta\mu} .$$

Dabei ist μ das chemische Potential zu $N = \langle \widehat{N} \rangle$.

Der Sattelpunkt $z_0 = e^{\beta\mu}$ ist reell.

$$\begin{aligned} g(z_0) &= \left(\frac{1}{\langle \widehat{N} \rangle} \beta\Omega + \beta\mu \right) \\ g''(z_0) &= -\left(\frac{1}{N} \beta \frac{d^2\Omega}{dz^2} - \frac{1}{z^2} \right) \Big|_{z_0} . \end{aligned}$$

Das großkanonische Potential ist extensiv ($\propto N$). Also gilt:

$$\ln Ng''(z_0) = \mathcal{O}(\ln N) .$$

Benutzen wir nun die Sattelpunktnäherung (2.37),

$$\ln Z_N \approx \ln \frac{1}{2\pi} + \ln \sqrt{\frac{2\pi}{N(z_0)g''(z_0)}} + N(z_0)g(z_0) ; \quad N(z_0) = \langle \widehat{N} \rangle ,$$

so können wir für große Teilchenzahlen die beiden ersten Summanden getrost gegenüber dem dritten Term vernachlässigen:

$$\ln Z_N \approx \langle \hat{N} \rangle g(z_0) = -\beta (\Omega + \mu \langle \hat{N} \rangle) .$$

Dies ergibt:

$$F = -k_B T \ln Z_N = \Omega + \mu \langle \hat{N} \rangle .$$

Lösung zu Aufgabe 2.4.4

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial \ln \Xi_z}{\partial z} \right) &= \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_z + z \frac{\partial^2}{\partial z^2} \ln \Xi_z = \\ &= \frac{1}{\Xi_z} \frac{\partial \Xi_z}{\partial z} - z \frac{1}{\Xi_z^2} \left(\frac{\partial \Xi_z}{\partial z} \right)^2 + z \frac{1}{\Xi_z} \frac{\partial^2 \Xi_z}{\partial z^2}, \\ \frac{1}{\Xi_z} \frac{\partial}{\partial z} \Xi_z &= \frac{1}{\Xi_z} \sum_N N z^{N-1} Z_N = \frac{1}{z} \langle \hat{N} \rangle, \\ -z \frac{1}{\Xi_z^2} \left(\frac{\partial \Xi_z}{\partial z} \right)^2 &= -\frac{1}{z} \langle \hat{N} \rangle^2, \\ z \frac{1}{\Xi_z} \frac{\partial^2 \Xi_z}{\partial z^2} &= z \frac{1}{\Xi_z} \sum_N N(N-1) z^{N-2} Z_N = \frac{1}{z} (\langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle) \\ \implies \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi_z \right) &= \frac{1}{z} (\langle \hat{N} \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2 + \langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle) \\ &= \frac{1}{z} (\langle \hat{N} - \langle \hat{N} \rangle \rangle^2) \geq 0, \quad \text{da } z > 0. \end{aligned}$$

Abschnitt 2.6.2

Lösung zu Aufgabe 2.6.1

$$H = H_0 + H_1 ;$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 , \quad H_1 = \alpha \frac{1}{2}m\omega^2q^2 ; \quad |\alpha| < 1 .$$

1. Einführung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ((4.125) und (4.126), Bd. 5 Teil 1):

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega}q + i\frac{p}{\sqrt{m\omega}} \right) , \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega}q - i\frac{p}{\sqrt{m\omega}} \right) .$$

Die Umkehrung liefert

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^+) , \quad p = -i\sqrt{\frac{1}{2}\hbar m\omega}(a - a^+)$$

und führt auf:

$$H_0 = \hbar\omega \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) .$$

Die Lösung des Eigenwertproblems ist bekannt:

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle , \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Freie Energie:

a) „ungestörtes“ System:

$$\begin{aligned} F_0 &= -k_B T \ln Z_0(T) , \\ Z_0 &= \text{Sp } e^{-\beta H_0} = \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} | n \rangle \\ &= \sum_n e^{-\beta \hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar\omega})^n \\ \implies Z_0(T) &= e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{1}{2}\beta \hbar\omega} \\ \implies F_0(T) &= k_B T \ln \left(2 \sinh \left(\frac{1}{2}\beta \hbar\omega \right) \right) = \frac{1}{2}\hbar\omega + k_B T \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) . \end{aligned}$$

b) Störungstheorie erster Ordnung:

$$F \approx F_0 + \langle H_1 \rangle^{(0)} .$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle^{(0)} &= \frac{1}{Z_0} \operatorname{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0} H_1) = \frac{1}{Z_0} \sum_n \langle n | \mathrm{e}^{-\beta H_0} H_1 | n \rangle \\ &= \frac{1}{Z_0} \sum_n \mathrm{e}^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \langle n | H_1 | n \rangle . \end{aligned}$$

Es bleibt zu berechnen:

$$\begin{aligned} \langle n | H_1 | n \rangle &= \alpha \frac{1}{2} m \omega^2 \langle n | q^2 | n \rangle \\ &= \alpha \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | a^{+2} + a^2 + aa^+ + a^+a | n \rangle \\ &= \frac{1}{4} \alpha \hbar \omega \langle n | (2a^+a + 1) | n \rangle \\ &= \frac{1}{4} \alpha \hbar \omega (2n + 1) = \frac{1}{2} \alpha \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) . \end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle^{(0)} &= \frac{1}{2} \alpha \hbar \omega \frac{1}{Z_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \mathrm{e}^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = -\frac{1}{Z_0} \frac{\alpha}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_0(T) \\ &= -\frac{\alpha}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_0(T) = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{2} \hbar \omega \coth \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) . \end{aligned}$$

Freie Energie:

$$F(T) \approx k_B T \ln \left(2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \right) + \frac{\alpha}{4} \hbar \omega \coth \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) .$$

2. Das Problem ist natürlich exakt lösbar:

$$\omega \rightarrow \bar{\omega} = \omega \sqrt{1 + \alpha} .$$

Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z &= Z_0(\omega \sqrt{1 + \alpha}) = Z_0 \left(\omega \left(1 + \frac{1}{2} \alpha + \dots \right) \right) \\ &= Z_0(\omega) + \frac{1}{2} \alpha \omega \frac{d}{d\omega} Z_0(\omega) + \dots \\ &= Z_0(\omega) + \frac{1}{2} \alpha \beta \frac{d}{d\beta} Z_0 + \dots \end{aligned}$$

$$= Z_0 - \beta Z_0 \langle H_1 \rangle^{(0)} = Z_0 \left(1 - \beta \langle H_1 \rangle^{(0)} \right).$$

Freie Energie:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = F_0 - k_B T \ln \left(1 - \beta \langle H_1 \rangle^{(0)} \right) \approx \\ &\approx F_0 + k_B T \beta \langle H_1 \rangle^{(0)} = F_0 + \langle H_1 \rangle^{(0)} \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 2.6.2

- Obere Schranke für die freie Energie (2.139):

$$F \leq F^* + \langle H - H^* \rangle^*.$$

Dabei gilt:

$$H - H^* = \frac{1}{2} m (\omega^2 - \omega^{*2}) q^2 + \alpha \frac{m^2 \omega^2}{\hbar} q^4.$$

Die freie Energie F^* des Testsystems entspricht dem F_0 der Aufgabe 2.6.1:

$$F^* = \frac{1}{2} \hbar \omega^* + k_B T \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega^*} \right).$$

Mit

$$f_+(\omega^*) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega^*} - 1} \quad (\text{„Bose-Funktion“})$$

lässt sich F^* auch wie folgt schreiben:

$$F^* = -\frac{1}{2} \hbar \omega^* - k_B T \ln f_+(\omega^*).$$

Der Test-Hamilton-Operator ist der des harmonischen Oszillators. Die Lösung des Problems ist bekannt:

$$H^* |n\rangle^* = \hbar \omega^* \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle^*; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Es bleibt demnach zu berechnen:

$$\begin{aligned} \langle q^2 \rangle^* &= \frac{1}{Z^*} \sum_n e^{-\beta \hbar \omega^* (n + \frac{1}{2})} * \langle n | q^2 | n \rangle^*, \\ \langle q^4 \rangle^* &= \frac{1}{Z^*} \sum_n e^{-\beta \hbar \omega^* (n + \frac{1}{2})} * \langle n | q^4 | n \rangle^*. \end{aligned}$$

Wegen

$$q^2 = \frac{\hbar}{2m\omega^*} (a^2 + aa^+ + a^+a + a^{+2}) \quad \text{und} \quad [a, a^+]_- = 1$$

gilt:

$${}^*\langle n | q^2 | n \rangle^* = \frac{\hbar}{2m\omega^*} {}^*\langle n | (2a^+a + 1) | n \rangle^* = \frac{\hbar}{2m\omega^*} (2n + 1) .$$

Analog:

$$\begin{aligned} & {}^*\langle n | q^4 | n \rangle^* \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2\omega^{*2}} {}^*\left\langle n \left| (a^4 + a^3a^+ + a^2a^+a + a^2a^{+2} + aa^+a^2 + aa^+aa^+ + aa^{+2}a \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + aa^{+3} + a^+a^3 + a^+a^2a^+ + a^+aa^+a + a^+aa^{+2} + a^{+2}a^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + a^{+2}aa^+ + a^{+3}a + a^{+4}) \right| n \right\rangle^* \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2\omega^{*2}} {}^*\left\langle n \left| (a^2a^{+2} + aa^+aa^+ + aa^{+2}a + a^+a^2a^+ + a^+aa^+a + a^{+2}a^2) \right| n \right\rangle^* \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2\omega^{*2}} \left((n+1)(n+2) + (n+1)^2 + n(n+1) + n(n+1) + n^2 + n(n-1) \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2\omega^{*2}} (6n^2 + 6n + 3) . \end{aligned}$$

Dabei wurde benutzt:

$$a^+ |n\rangle^* = \sqrt{n+1} |n+1\rangle^*, \quad a |n\rangle^* = \sqrt{n} |n-1\rangle^* .$$

Die Zustandssumme Z^* wurde als Z_0 in Aufgabe 2.6.1 berechnet:

$$Z^* = \frac{1}{2 \sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*)} .$$

Damit bestimmen wir:

$$\begin{aligned} \langle q^2 \rangle^* &= \frac{\hbar}{2m\omega^*} \frac{1}{Z^*} \sum_n e^{-\beta\hbar\omega^*(n+\frac{1}{2})} (2n+1) \\ &= \frac{\hbar}{m\omega^*} \frac{1}{Z^*} \left(-\frac{\partial}{\partial\beta} \sum_n e^{-\beta\hbar\omega^*(n+\frac{1}{2})} \right) \frac{1}{\hbar\omega^*} = -\frac{1}{m\omega^{*2}} \frac{1}{Z^*} \frac{\partial}{\partial\beta} Z^* \\ &= \frac{1}{m\omega^{*2}} \frac{\partial}{\partial\beta} \ln [2 \sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*)] = \frac{\hbar}{2m\omega^*} \coth(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*) . \end{aligned}$$

Nun ist

$$\coth x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \frac{e^{2x} + 1}{e^{2x} - 1} = \frac{2}{e^{2x} - 1} + 1 .$$

Wir haben damit als erstes Zwischenergebnis:

$$\frac{1}{2}m(\omega^2 - \omega^{*2})\langle q^2 \rangle^* = \frac{\hbar}{4\omega^*}(\omega^2 - \omega^{*2})(2f_+(\omega^*) + 1) .$$

Wir benötigen noch

$$\begin{aligned} \langle q^4 \rangle^* &= \frac{3\hbar^2}{4m^2\omega^{*2}} \frac{1}{Z^*} \sum_n e^{-\beta\hbar\omega^*(n+\frac{1}{2})} [2n^2 + (2n+1)] \\ &= \frac{3\hbar^2}{2m^2\omega^{*2}} \frac{1}{Z^*} \sum_n e^{-\beta\hbar\omega^*(n+\frac{1}{2})} \left(n + \frac{1}{2}\right) \\ &\quad + \frac{3\hbar^2}{2m^2\omega^{*2}} \frac{1}{Z^*} \sum_n e^{-\beta\hbar\omega^* n} n^2 e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*} \\ &= \frac{3\hbar^2}{2m^2\omega^{*2}} \frac{1}{2} \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*\right) \\ &\quad + \frac{3\hbar^2}{2m^2\omega^{*2}} e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*} \frac{1}{(\hbar\omega^*)^2} \frac{1}{Z^*} \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega^*}} \\ &= \frac{3\hbar^2}{4m^2\omega^{*2}} \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*\right) \\ &\quad + \frac{3\hbar^2}{2m^2\omega^{*2}} e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*} \frac{1}{\hbar\omega^*} \frac{1}{Z^*} \frac{\partial}{\partial\beta} \frac{-e^{-\beta\hbar\omega^*}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega^*})^2} \\ &= \frac{3\hbar^2}{4m^2\omega^{*2}} \left[\coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*\right) \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*}}{Z^*} \frac{e^{-\beta\hbar\omega^*}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega^*})^2} \left(1 + \frac{2e^{-\beta\hbar\omega^*}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega^*}}\right) \right] \\ &= \frac{3\hbar^2}{4m^2\omega^{*2}} \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*\right) \left[1 + 2 \frac{e^{-\beta\hbar\omega^*}(1 - e^{-\beta\hbar\omega^*})}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega^*})^2} \right] \\ &= \frac{3\hbar^2}{4m^2\omega^{*2}} [\coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega^*\right)]^2 . \end{aligned}$$

Damit bleibt:

$$\alpha \frac{m^2\omega^2}{\hbar} \langle q^4 \rangle^* = \alpha \frac{3\hbar\omega^2}{4\omega^{*2}} (2f_+(\omega^*) + 1)^2 .$$

Für die freie Energie des anharmonischen Oszillators gilt somit die folgende Abschätzung:

$$\begin{aligned} F \leq F^* + \langle H - H^* \rangle^* &= -k_B T \ln f_+(\omega^*) - \frac{1}{2} \hbar \omega^* \left(f_+(\omega^*) + \frac{3}{2} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \hbar \frac{\omega^2}{\omega^*} \left(f_+(\omega^*) + \frac{1}{2} \right) + \frac{3}{4} \hbar \alpha \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} (2f_+(\omega^*) + 1)^2. \end{aligned}$$

ω^* bleibt ein zunächst freier Variationsparameter, der so eingestellt werden kann, dass die rechte Seite der Ungleichung minimal wird.

2. Wir suchen das Minimum der oberen Schranke von F , um so zu einer optimalen Abschätzung zu kommen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \omega^*} (F^* + \langle H - H^* \rangle^*) &= -k_B T \frac{f'_+}{f_+} - \frac{\hbar}{2} \left(f_+ + \frac{3}{2} \right) - \frac{1}{2} \hbar \omega^* f'_+ - \frac{1}{2} \hbar \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \hbar \frac{\omega^2}{\omega^*} f'_+ - \frac{3}{2} \hbar \alpha \frac{\omega^2}{\omega^{*3}} (2f_+ + 1)^2 + 3 \hbar \alpha \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} f'_+ (2f_+ + 1). \end{aligned}$$

Nun gilt offenbar:

$$\begin{aligned} f'_+ &\equiv \frac{d}{d\omega^*} f_+(\omega^*) = -\beta \hbar \frac{e^{\beta \hbar \omega^*}}{(e^{\beta \hbar \omega^*} - 1)^2} \\ &= -\beta \hbar \left[\frac{1}{(e^{\beta \hbar \omega^*} - 1)} + \frac{1}{(e^{\beta \hbar \omega^*} - 1)^2} \right] \\ &= -\beta \hbar f_+(\omega^*) (1 + f_+(\omega^*)). \end{aligned}$$

Damit schreibt sich die Extremalbedingung:

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial \omega^*} (F^* + \langle H - H^* \rangle^*) \\ &= \hbar (1 + f_+) - \frac{\hbar}{2} \left(f_+ + \frac{3}{2} \right) + \frac{\hbar^2 \omega^*}{2 k_B T} f_+ (1 + f_+) \\ &\quad - \frac{1}{2} \hbar \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T \omega^*} f_+ (1 + f_+) \\ &\quad - \frac{3}{2} \hbar \alpha \frac{\omega^2}{\omega^{*3}} (2f_+ + 1)^2 - \frac{3 \hbar^2 \alpha}{k_B T} \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} f_+ (1 + f_+) (2f_+ + 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar}{2} \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} \right) + \frac{\hbar^2}{2k_B T} f_+ (1+f_+) \left(\omega^* - \frac{\omega^2}{\omega^*} \right) \\
&\quad - 6\hbar\alpha \frac{\omega^2}{\omega^{*3}} \left(f_+ + \frac{1}{2} \right)^2 - 6 \frac{\hbar^2 \alpha}{k_B T} f_+ (1+f_+) \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} \\
&= \frac{\hbar}{2} \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} - 12\alpha \frac{\omega^2}{\omega^{*3}} \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) \right] \\
&\quad + \frac{\hbar^2 \omega^*}{2k_B T} f_+ (1+f_+) \left[1 - \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} - 12\alpha \frac{\omega^2}{\omega^{*3}} \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) \right].
\end{aligned}$$

Dies lässt sich wie folgt zusammenfassen:

$$0 \stackrel{!}{=} \left[\frac{\hbar}{2} \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 \omega^*}{2k_B T} f_+ (1+f_+) \right] \left[1 - \frac{\omega^2}{\omega^{*2}} - 12\alpha \frac{\omega^2}{\omega^{*3}} \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) \right].$$

Die erste Klammer ist auf jeden Fall ungleich Null, sodass bleibt:

$$12\alpha \left(f_+ + \frac{1}{2} \right) = \omega^* \left(\frac{\omega^{*2}}{\omega^2} - 1 \right).$$

Transzendentale Bestimmungsgleichung für den „optimalen“ Parameter ω^* .

Spezialfall: $T = 0 \implies f_+ \equiv 0$.

Es bleibt dann nur noch zu lösen: $\omega^{*2}/\omega^2 - 1 = 6\alpha/\omega^*$.

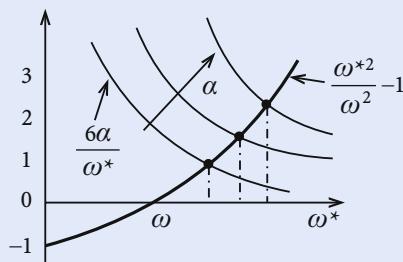


Abb. A.11

$$(1) \quad \alpha = 0 \implies \omega^* = \omega: \text{plausibel}$$

$$\begin{aligned}
(2) \quad \alpha \text{ klein} &\implies \omega^* = \omega + x \implies \frac{2x}{\omega} \approx \frac{6\alpha}{\omega} \left(1 - \frac{x}{\omega} \right) \\
&\implies x \approx 3\alpha \implies \omega^* \approx \omega + 3\alpha
\end{aligned}$$

$$(3) \quad \alpha \text{ sehr groß:} \implies \omega^* \approx (6\alpha\omega^2)^{1/3}.$$

Lösung zu Aufgabe 2.6.3

Betrachten Sie zunächst: $n \in \mathbb{N}; [A, B]_- \neq 0$.

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dx} \text{Sp}(xA + B)^n &= \text{Sp}\left(\frac{d}{dx}(xA + B)^n\right) = \text{Sp}\left[\frac{d}{dx}(xA + B)\cdots(xA + B)\right] \\
&= \sum_{i=1}^n \text{Sp}\left[(xA + B)\cdots\underbrace{\frac{d}{dx}(xA + B)}_{i\text{-te Stelle}}\cdots(xA + B)\right] \\
&= \sum_{i=1}^n \text{Sp}\left[(xA + B)\cdots\underbrace{A}_{i\text{-te Stelle}}\cdots(xA + B)\right] \\
&= \sum_{i=1}^n \text{Sp}\left[A(xA + B)^{n-1}\right] \quad (\text{zyklische Invarianz}) \\
&= n \text{Sp}\left[A(xA + B)^{n-1}\right].
\end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dx} \text{Sp}(e^{xA+B}) &= \frac{d}{dx} \text{Sp}\left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}(xA + B)^n\right) = \text{Sp}\left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d}{dx}(xA + B)^n\right) \\
&= \text{Sp}\left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} n A (xA + B)^{n-1}\right) = \text{Sp}\left(\sum_{n'=0}^{\infty} A \frac{1}{n'!} (xA + B)^{n'}\right) \\
&= \text{Sp}\left(A e^{xA+B}\right).
\end{aligned}$$

Abschnitt 3.1.3

Lösung zu Aufgabe 3.1.1

1. Kanonische Zustandssumme der idealen Quantengase:

$$Z_N(T, V) = \sum_{\{n_r\}}^{\sum r n_r = N} \exp\left(-\beta \sum_r n_r \epsilon_r\right).$$

Mittlere Besetzungszahl:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{n}_j \rangle &= \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{n}_j) = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{n_r\}}^{\sum r n_r = N} n_j \exp\left(-\beta \sum_r n_r \epsilon_r\right) \\
&= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln Z_N(T, V).
\end{aligned}$$

2. Wir definieren:

$$Q(z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N .$$

Exakt dieselbe Begründung wie die nach (3.18) führt zu:

$$Q(z) = \prod_r \left[\sum_{n_r} (ze^{-\beta\epsilon_r})^{n_r} \right] = \begin{cases} \prod_r (1 + ze^{-\beta\epsilon_r}): & \text{Fermionen,} \\ \prod_r \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_r}}: & \text{Bosonen.} \end{cases}$$

Außerdem gilt:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{2\pi i} \oint_c \frac{Q(z)}{z^{N+1}} dz .$$

C: in der komplexen Ebene geschlossener Weg um $z = 0$. Es gilt auch:

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \frac{1}{2\pi i} \oint_c e^{Ng(z)} dz , \\ g(z) &= \frac{1}{N} \ln Q(z) - \frac{N+1}{N} \ln z \approx \frac{1}{N} \ln Q(z) - \ln z . \end{aligned}$$

Sattelpunkt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} g(z) \Big|_{z_0} &\stackrel{!}{=} 0 = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial z} \ln Q(z) \Big|_{z_0} - \frac{1}{z_0} \\ \implies \frac{N}{z_0} &= \begin{cases} \sum_r \frac{1}{e^{\beta\epsilon_r} + z_0}: & \text{Fermionen,} \\ \sum_r \frac{1}{e^{\beta\epsilon_r} - z_0}: & \text{Bosonen.} \end{cases} \end{aligned}$$

Damit ist z_0 implizit bestimmt!

Sattelpunktsmethode:

$$\begin{aligned} \ln Z_N(T, V) &\approx Ng(z_0) \approx \ln Q(z_0) - N \ln z_0 \\ &= \begin{cases} \sum_r \ln(1 + z_0 e^{-\beta\epsilon_r}) - N \ln z_0: & \text{Fermionen,} \\ - \sum_r \ln(1 - z_0 e^{-\beta\epsilon_r}) - N \ln z_0: & \text{Bosonen.} \end{cases} \end{aligned}$$

3.

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{N,V} = -k_B T \left(\frac{\partial}{\partial N} \ln Z_N(T, V) \right)_{T,V} = +k_B T \ln z_0$$

$$\implies z_0 = e^{\beta\mu},$$

$$\implies N = \begin{cases} \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}: & \text{Fermionen,} \\ \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}: & \text{Bosonen.} \end{cases}$$

Mittlere Besetzungszahlen:

Fermionen:

$$\langle \hat{n}_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln Z_N(T, V) = -\frac{1}{\beta} \frac{-\beta e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1}.$$

Bosonen:

$$\langle \hat{n}_j \rangle = +\frac{1}{\beta} \frac{+\beta e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1}.$$

Das sind exakt die Ausdrücke (3.29) und (3.30).

Lösung zu Aufgabe 3.1.2

- Wegen des Pauli-Prinzips kann jedes Energieniveau maximal von zwei Fermionen mit entgegengesetzter Spinprojektion besetzt sein ($m_s = +\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$). Dies bedeutet:

$$\langle \hat{N} \rangle \leq 2M.$$

- Für die großkanonische Zustandssumme gilt (3.20), wobei zu beachten ist, dass \prod_r über alle *Zustände* zu bilden ist. Entartete Energieniveaus treten ihrem Entartungsgrad entsprechend häufig als Faktoren auf:

$$\Xi_{\mu}^{(-)}(T, V) = \prod_{r=1}^M [1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}]^2.$$

3.

$$\begin{aligned} F(\langle \hat{N} \rangle \text{ Teilchen, } \mu) &= \langle \hat{N} \rangle \mu - k_B T \ln \Xi_{\mu} \\ &= \langle \hat{N} \rangle \mu - 2k_B T \sum_{r=1}^M \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}] \\ &= \langle \hat{N} \rangle \mu - 2k_B T \sum_{r=1}^M \ln \frac{1 + e^{\beta(\epsilon_r - \mu)}}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \widehat{N} \rangle \mu - 2k_B T \sum_{r=1}^M \ln \left[1 + e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \right] + 2k_B T \sum_{r=1}^M \beta (\epsilon_r - \mu) \\
&= 2 \sum_{r=1}^M \epsilon_r + (2M - \langle \widehat{N} \rangle)(-\mu) \\
&\quad - k_B T \ln \prod_{r=1}^M \left\{ 1 + e^{-\beta [(-\epsilon_r) - (-\mu)]} \right\}^2.
\end{aligned}$$

Andererseits:

$$\begin{aligned}
&F \left[(2M - \langle \widehat{N} \rangle) \text{ Löcher, } -\mu \right] \\
&= (2M - \langle \widehat{N} \rangle)(-\mu) - k_B T \ln \prod_{r=1}^M \left\{ 1 + e^{-\beta [(-\epsilon_r) - (-\mu)]} \right\}^2.
\end{aligned}$$

Der Unterschied liegt also nur in dem konstanten Term $2 \sum_{r=1}^M \epsilon_r$, der die thermodynamischen Eigenschaften des Systems **nicht** beeinflusst. (Freie Wahl des Energienullpunkts!)

\implies Teilchen-Loch-Symmetrie.

Lösung zu Aufgabe 3.1.3

$$\langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)} = \frac{1}{\Xi_\mu^{(\pm)}} \sum_N \sum_{\{n_p\}}^{\sum_p n_p = N} n_r \exp \left[-\beta \sum_p n_p (\epsilon_p - \mu) \right].$$

Damit berechnen wir:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial(\beta\epsilon_r)} \langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)} \\
&= \frac{-1}{\Xi_\mu^{(\pm)}} \sum_N \sum_{\{n_p\}}^{\sum_p n_p = N} n_r^2 \exp \left[-\beta \sum_p n_p (\epsilon_p - \mu) \right] \\
&\quad + \frac{1}{\Xi_\mu^{(\pm)2}} \left\{ \sum_N \sum_{\{n_p\}}^{\sum_p n_p = N} n_r \exp \left[-\beta \sum_p n_p (\epsilon_p - \mu) \right] \right\}^2 \\
&= -\langle \hat{n}_r^2 \rangle^{(\pm)} + \langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)2}.
\end{aligned}$$

Es gilt also:

$$\left(\overline{\Delta n_r} \right)^2 = \frac{-1}{\langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)2}} \frac{\partial}{\partial(\beta\epsilon_r)} \langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)}.$$

Mit

$$\langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \mp 1}$$

folgt weiter:

$$(\overline{\Delta n_r})^2 = \frac{-1}{\langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)2}} \frac{-e^{\beta(\epsilon_r - \mu)}}{\left[e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \mp 1 \right]^2} = e^{\beta(\epsilon_r - \mu)}$$

$$\implies (\overline{\Delta n_r})^2 = \frac{1}{\langle \hat{n}_r \rangle^{(\pm)}} \pm 1 .$$

(In \pm : Oberes Zeichen für Bosonen, unteres für Fermionen.)

Für Fermionen gibt es wegen $\hat{n}_r^2 = \hat{n}_r$ natürlich einen direkteren Lösungsweg!

Lösung zu Aufgabe 3.1.4

Ist das Teilchen aus einer geraden (ungeraden) Anzahl von Fermionen zusammengesetzt, ist es ein Boson (Fermion):

H_2 -Molekül:	2 Protonen + 2 Elektronen	\longrightarrow	Boson ,
${}^4He^+$ -Ion:	2 Protonen + 2 Neutronen	+ 1 Elektron	\longrightarrow Fermion ,
${}^7Li^+$ -Ion:	3 Protonen + 3 Neutronen	+ 2 Elektronen	\longrightarrow Boson ,
3He -Atom:	2 Protonen + 1 Neutron	+ 2 Elektronen	\longrightarrow Fermion .

Lösung zu Aufgabe 3.1.5

$D(E) dE$: Anzahl der Zustände mit Energien zwischen E und dE ; im d -dimensionalen Raum:

$$D(E) dE = \frac{2S+1}{\Delta_d k} \int_{E \leq \epsilon(\mathbf{k}) \leq E+dE} d^d k$$

mit

$$\Delta_d k = \frac{(2\pi)^d}{V_d} .$$

$\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ isotrop im k -Raum \Rightarrow Phasenvolumen $\varphi(E)$ ist d -dimensionale Kugel im Phasenraum:

$$\varphi(E) = \int_{\varepsilon(\mathbf{k}) \leq E} d^d k$$

Bezug zur Zustandsdichte:

$$D(E) = (2S+1) \frac{V_d}{(2\pi)^d} \left(\frac{d}{dE} \varphi(E) \right) \Theta(E),$$

Faktor $(2S+1)$ beschreibt Spinentartung, $\Theta(E)$ berücksichtigt $\varepsilon(\mathbf{k}) \geq 0$.

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Leftrightarrow k_E = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} E^{1/2}$$

Damit:

$$\varphi(E) = \Omega_d \int_0^{k_E} dk \cdot k^{d-1} = \Omega_d \frac{k_E^d}{d},$$

Ω_d : Oberfläche der d -dimensionalen Einheitskugel (s. unten).

$$\Rightarrow D(E) = \left((2S+1) \frac{V_d}{(2\pi)^d} \Omega_d \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{d/2} \cdot 1/2 \right) E^{d/2-1} \cdot \Theta(E).$$

Berechnung der Oberfläche der d -dimensionalen Einheitskugel mittels Gauß-Integral im d -dimensionalen Raum

$$G_d = \int d^d p e^{-p^2}.$$

Kartesisch:

$$G_d = \prod_{i=1}^d \int_{-\infty}^{+\infty} dp_i \cdot e^{-p_i^2} = (\sqrt{\pi})^d.$$

Sphärische Koordinaten:

$$G_d = \Omega_d \int_0^\infty dp \cdot p^{d-1} e^{-p^2}.$$

Substitution: $y = p^2 \Rightarrow dp = \frac{1}{2\sqrt{y}} dy$, liefert

$$\begin{aligned} G_d &= \Omega_d \int_0^\infty \frac{1}{2\sqrt{y}} dy \cdot y^{(d-1)/2} e^{-y} \\ &= \frac{1}{2} \Omega_d \int_0^\infty dy y^{d/2-1} e^{-y} \\ &= \frac{1}{2} \Omega_d \Gamma(d/2) . \end{aligned}$$

Vergleich mit kartesischem Ergebnis \Rightarrow

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} .$$

Explizite Auswertung für $d = 1, 2, 3$:

$$\begin{aligned} d = 1: \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \sqrt{\pi} \quad \Rightarrow \Omega_1 = 2 \\ d = 2: \quad \Gamma(1) &= 1 \quad \Rightarrow \Omega_2 = 2\pi \\ d = 3: \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) &= \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \quad \Rightarrow \Omega_3 = 4\pi \end{aligned}$$

Mit $V_1 = L$, $V_2 = L^2$, $V_3 = L^3$ folgt:

(i) $d = 1$:

$$\begin{aligned} D(E) &= d_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} \cdot \Theta(E) \\ d_1 &= (2S+1) \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \end{aligned}$$

(ii) $d = 2$:

$$\begin{aligned} D(E) &= d_2 \cdot \Theta(E) \\ d_2 &= (2S+1) \frac{L^2}{4\pi} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \end{aligned}$$

(iii) $d = 3$:

$$\begin{aligned} D(E) &= d_3 \cdot \sqrt{E} \cdot \Theta(E) \\ d_3 &= (2S+1) \frac{L^3}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} . \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.1.6

1. Nach Gl. (3.10) gilt

$$P \longrightarrow \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \langle \mathbf{k}\sigma | \mathbf{p} | \mathbf{k}'\sigma' \rangle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma'}$$

Berechnung des Matrixelements:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}\sigma | \mathbf{p} | \mathbf{k}'\sigma' \rangle &= \langle \mathbf{k}\sigma | \hbar \hat{\mathbf{k}} | \mathbf{k}'\sigma' \rangle \\ &= \langle \mathbf{k} | \hbar \hat{\mathbf{k}} | \mathbf{k}' \rangle \langle \sigma | \sigma' \rangle \\ &= \delta_{\sigma, \sigma'} \hbar \mathbf{k}' \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle \\ &= \hbar \mathbf{k} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\sigma, \sigma'} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich:

$$P = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \hbar \mathbf{k} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}$$

2. x -Komponente des Gesamtspins:

$$S^x \longrightarrow \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \langle \mathbf{k}\sigma | \sigma_x | \mathbf{k}'\sigma' \rangle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma'}$$

Pauli-Spinmatrix:

$$\sigma_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Matrixelement:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}\sigma | \sigma_x | \mathbf{k}'\sigma' \rangle &= \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle \langle \sigma | \sigma_x | \sigma' \rangle \\ &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\hbar}{2} \left[\delta_{\sigma'\uparrow} \langle \sigma | \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \delta_{\sigma'\downarrow} \langle \sigma | \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \\ &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\hbar}{2} [\delta_{\sigma'\uparrow} \langle \sigma | \downarrow \rangle + \delta_{\sigma'\downarrow} \langle \sigma | \uparrow \rangle] \\ &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\hbar}{2} [\delta_{\sigma'\uparrow} \delta_{\sigma\downarrow} + \delta_{\sigma'\downarrow} \delta_{\sigma\uparrow}] \end{aligned}$$

Dies bedeutet für den Spin-Operator in 2. Quantisierung:

$$S^x = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow})$$

3. Wir vermuten, dass S^x mit \mathbf{P} kommutiert:

$$\begin{aligned}
 [S^x, \mathbf{P}]_- &= \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'\sigma} \hbar \mathbf{k}' \left[a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma} \right]_- \\
 &= \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'\sigma} \hbar \mathbf{k}' \left(\left[a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow}, a_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma} \right]_- + \left[a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma} \right]_- \right) \\
 &= \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \hbar \mathbf{k} \left(\delta_{\sigma\uparrow} a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} - \delta_{\sigma\downarrow} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + \delta_{\sigma\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} - \delta_{\sigma\uparrow} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} \right) \\
 &= \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} \left(a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} - a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} \right) \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Abschnitt 3.2.11

Lösung zu Aufgabe 3.2.1

(3.44):

$$\begin{aligned}
 n\lambda^3(T) &= (2S+1)f_{3/2}(z), \\
 \lambda(T) &\xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0.
 \end{aligned}$$

Also muss

$$f_{3/2}(z) \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$$

gelten, da n als fest gegeben anzusehen ist.

$$\begin{aligned}
 f_{3/2}(z) &= z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z) = z \frac{d}{dz} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}) \\
 &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{zx^2 e^{-x^2}}{1 + z e^{-x^2}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^{x^2} + z}.
 \end{aligned}$$

$f_{3/2}(z) \rightarrow 0$ bedeutet offensichtlich $z \rightarrow 0$. Dies wiederum geht nur, wenn

$$\beta\mu \xrightarrow{T \rightarrow \infty} -\infty.$$

Dies hat schließlich

$$\mu \xrightarrow{T \rightarrow \infty} -\infty$$

zur Folge.

Lösung zu Aufgabe 3.2.2

Substitution:

$$p = mc \sinh \alpha$$

$$\implies \epsilon(p) = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} = mc^2 \sqrt{\sinh^2 \alpha + 1} = mc^2 \cosh \alpha .$$

Für die mittlere Teilchenzahl gilt (3.24):

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle &= \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} \stackrel{(3.37)}{=} (2S+1) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\beta(\epsilon(p) - \mu)} + 1} , \\ p^2 dp &= (mc)^3 \sinh^2 \alpha \cosh \alpha d\alpha \\ \implies \langle \hat{N} \rangle &= (2S+1) \frac{m^3 c^3}{2\pi^2 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{\sinh^2 \alpha \cosh \alpha d\alpha}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \cosh \alpha) + 1} \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

Analog berechnet sich die innere Energie aus (3.28):

$$\begin{aligned} U &= \sum_r \frac{\epsilon_r}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} \\ &= (2S+1) \frac{m^4 c^5}{2\pi^2 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{\sinh^2 \alpha \cosh^2 \alpha d\alpha}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \cosh \alpha) + 1} . \end{aligned}$$

Tiefe Temperaturen:

$$\frac{1}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \cosh \alpha) + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1, & \text{falls } \mu > mc^2 \cosh \alpha , \\ 0, & \text{falls } \mu < mc^2 \cosh \alpha . \end{cases}$$

α_F sei definiert durch

$$\epsilon_F = \mu(T=0) = mc^2 \cosh \alpha_F .$$

Fermi-Impuls:

$$p_F = mc \sinh \alpha_F .$$

Mittlere Teilchenzahl:

$$\begin{aligned}\langle \hat{N} \rangle &\approx (2S+1) \frac{m^3 c^3}{2\pi^2 \hbar^3} V \int_0^{\alpha_F} \sinh^2 \alpha \cosh \alpha d\alpha \\ &= (2S+1) \frac{m^3 c^3}{2\pi^2 \hbar^3} V \frac{1}{3} \int_0^{\alpha_F} \frac{d}{d\alpha} \sinh^3 \alpha d\alpha \\ &= (2S+1) \frac{m^3 c^3}{6\pi^2 \hbar^3} V \sinh^3 \alpha_F.\end{aligned}$$

Damit ergibt sich derselbe Zusammenhang mit dem *Fermi-Impuls* wie im nicht-relativistischen Fall:

$$\frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} = \frac{2S+1}{6\pi^2 \hbar^3} p_F^3.$$

Innere Energie:

$$\begin{aligned}U &\approx (2S+1) \frac{m^4 c^5}{2\pi^2 \hbar^3} V \int_0^{\alpha_F} \sinh^2 \alpha \cosh^2 \alpha d\alpha, \\ \sinh^2 \alpha \cosh^2 \alpha &= \frac{1}{16} (e^{2\alpha} + e^{-2\alpha} - 2)(e^{2\alpha} + e^{-2\alpha} + 2) \\ &= \frac{1}{16} (e^{4\alpha} + e^{-4\alpha} - 2) = \frac{1}{8} (\cosh 4\alpha - 1) \\ \implies U &\approx (2S+1) \frac{m^4 c^5}{16\pi^2 \hbar^3} V \left[\frac{1}{4} \sinh(4\alpha_F) - \alpha_F \right].\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.3

1.

$$\begin{aligned}U(T=0) &= \sum_k^{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = (2S+1) \frac{V}{8\pi^3} 4\pi \int_0^{k_F} dk k^4 \frac{\hbar^2}{2m} \\ &= (2S+1) \frac{V}{2\pi^2} \frac{k_F^3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \stackrel{(3.61)}{=} E_F (2S+1) \frac{V}{10\pi^2} \frac{6\pi^2}{2S+1} \frac{N}{V} \\ &= \frac{3}{5} N E_F.\end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}
 \hbar &= 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\
 E_F &\stackrel{(3.62)}{=} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \\
 &= \frac{(1,054 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} \cdot (3\pi^2)^{2/3} \cdot \left(\frac{6 \cdot 10^{23}}{25 \cdot 10^{-6}} \right)^{2/3} \text{ J} \\
 &= 6,098 \cdot 10^{-39} \cdot 9,571 \cdot 8,320 \cdot 10^{18} \text{ J} \\
 &= 4,86 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\
 \implies E_F &= 3,03 \text{ eV} .
 \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned}
 E_F &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \\
 \frac{N}{V} &= \frac{3}{4\pi} (a_B r_s)^{-3} \\
 \frac{\hbar^2}{2m} &= \frac{a_B e^2}{8\pi\epsilon_0} \\
 \implies E_F &= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} \\
 \implies U(T=0) &= N \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} [\text{ryd}] = N \frac{2,21}{r_s^2} [\text{ryd}] .
 \end{aligned}$$

4.

$$\begin{aligned}
 d &= (2S+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \stackrel{(3.62)}{=} (2S+1) \frac{V}{4\pi^2} \frac{6\pi^2}{2S+1} n \frac{1}{E_F^{3/2}} \\
 \implies d &= \frac{3N}{2E_F^{3/2}} .
 \end{aligned}$$

5.

$$\begin{aligned}
 p &\stackrel{(3.45)}{=} \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F = \frac{2}{5} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23}}{25 \cdot 10^{-6}} \cdot 4,86 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \\
 &= 4,6656 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 4,6632 \cdot 10^4 \text{ bar} .
 \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.4

N : Gesamtzahl der Elektronen im Valenzband und im Leitungsband.

$$N = \sum_i^{\text{VB}} f_-(\epsilon_i) + \sum_j^{\text{LB}} f_-(\epsilon_j),$$

N ist temperaturunabhängig. Bei $T = 0$ sind alle Elektronen im Valenzband, das dann voll besetzt ist.

$$N = \sum_i^{\text{VB}} 1.$$

Kombiniert man die beiden Gleichungen für N ,

$$\sum_i^{\text{VB}} (1 - f_-(\epsilon_i)) = \sum_j^{\text{LB}} f_-(\epsilon_j),$$

so erkennt man, dass die Zahl der Löcher im Valenzband selbstverständlich gleich der Zahl der Elektronen im Leitungsband ist:

$$n_L = n_e.$$

Energienullpunkt = Oberkante des Valenzbandes. Ein-Teilchen-Energien:

$$\begin{aligned} \text{Löcher: } \epsilon_i &= -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_L}, \\ \text{Elektronen: } \epsilon_j &= E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \end{aligned}$$

Zustandsdichten: (3.50)

$$\begin{aligned} \text{Löcher: } D_L(E) &= 2 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m_L}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{-E}, \\ \text{Elektronen: } D_e(E) &= 2 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_g}. \end{aligned}$$

Teilchendichten:

$$\text{Elektronen: } n_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_g} dE}{e^{\beta(E - \mu)} + 1},$$

$$\text{Löcher: } n_L = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_L}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^0 \frac{\sqrt{-E} dE}{e^{\beta(-E + \mu)} + 1}.$$

Wegen der angegebenen Ungleichungen lässt sich in beiden Fällen die 1 im Nenner des Integranden gegen die Exponentialfunktion vernachlässigen:

$$n_e \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_g}^{\infty} \sqrt{E - E_g} e^{-\beta(E-\mu)} dE ,$$

$$n_L \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_L}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^0 \sqrt{-E} e^{\beta(E-\mu)} dE .$$

Wir substituieren für n_e :

$$\begin{aligned} x &= \beta(E - E_g) \\ \implies n_e &\approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\beta^{3/2}} e^{-\beta(E_g-\mu)} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-x} , \\ \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-x} &= \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \\ \implies n_e &\approx 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(E_g-\mu)} . \end{aligned}$$

Wir substituieren für n_L :

$$\begin{aligned} x &= -\beta E \\ \implies n_L &\approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_L}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\beta^{3/2}} e^{-\beta\mu} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-x} , \\ \implies n_L &\approx 2 \left(\frac{m_L k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\mu} . \end{aligned}$$

Chemisches Potential:

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \frac{n_e}{n_L} = \left(\frac{m_e}{m_L} \right)^{3/2} e^{2\beta\mu} e^{-\beta E_g} \\ \implies \mu(T) &= \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_L}{m_e} , \\ \mu(T=0) &= \frac{1}{2} E_g \end{aligned}$$

Teilchendichten:

$$e^{\beta\mu} = e^{(1/2)\beta E_g} \left(\frac{m_L}{m_e} \right)^{3/4} .$$

Damit folgt die Behauptung:

$$n_e = n_L \approx 2 \left(\frac{\sqrt{m_e m_L} k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(1/2)\beta E_g},$$

$$n_e = n_L \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0.$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.5

1. Die Ein-Teilchen-Energien und Zustandsdichten für Elektronen und Löcher sind exakt dieselben wie in Aufgabe 3.2.4:

Elektronen (Leitungsband):

$$\epsilon_e(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}; \quad D_e(E) = 2 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_g},$$

Löcher (Valenzband):

$$\epsilon_L(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_L}; \quad D_L(E) = 2 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m_L}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{-E}.$$

Die angegebenen Ungleichungen entsprechen denen aus Aufgabe 3.2.4. Für Elektronen- und Löcherdichten (n_e, n_L) ergeben sich deshalb dieselben Näherungsformeln:

$$n_e \approx 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(E_g - \mu)} = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} A,$$

$$n_L \approx 2 \left(\frac{m_L k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\mu}.$$

Auch die Donator-Niveaus steuern Elektronen zum Leitungsband bei. Ihre Zahl entspricht der Zahl der *unbesetzten* Donator-Niveaus, die maximal einfach ionisiert sein können:

$$n_L^D = \frac{1}{V} \sum_{(D)} \left(1 - \frac{1}{e^{\beta(E_g - \epsilon_D - \mu)} + 1} \right) = \frac{n_D}{e^{\beta(\mu + \epsilon_D - E_g)} + 1} = \frac{n_D}{A e^{\beta\epsilon_D} + 1};$$

$$n_D = \frac{N_D}{V}; \quad \text{Dichte der Donator-Niveaus.}$$

Neutralitätsbedingung:

$$n_e = n_L + n_L^D.$$

Wegen $\frac{n_L}{n_e} \approx \left(\frac{m_L}{m_e}\right)^{3/2} e^{-\beta(2\mu - E_g)}$ und $\mu \approx E_g$ gilt:

$$n_L \approx e^{-\beta E_g} n_e \ll n_e .$$

n_L kann also gegen n_e vernachlässigt werden, die Neutralitätsbedingung vereinfacht sich zu:

$$\begin{aligned} n_e &\approx n_L^D ; \quad 2A \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \approx \frac{n_D}{A e^{\beta\epsilon_D} + 1} \\ \implies n_D &= 2A (A e^{\beta\epsilon_D} + 1) \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

2. Es wird jetzt vorausgesetzt:

$$A e^{\beta\epsilon_D} \gg 1 .$$

Dies vereinfacht die letzte Beziehung aus Teil 1:

$$n_D e^{-\beta\epsilon_D} \approx 2A^2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} .$$

Für A ergibt sich somit:

$$A \approx \sqrt{\frac{n_D}{2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T} \right)^{3/4} e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon_D} .$$

Dies wird in die Beziehung für n_e aus Teil 1 eingesetzt:

$$n_e \approx 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} A \approx \sqrt{2n_D} \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/4} e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon_D} \quad \text{q. e. d.}$$

Das chemische Potential ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \mu &= E_g + k_B T \ln A \\ \implies \mu &= E_g - \frac{1}{2}\epsilon_D + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{4\pi^3 \hbar^3 n_D}{(2\pi m_e k_B T)^{\frac{3}{2}}} \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

Da nach Voraussetzung $A \ll 1$ sein soll, kann die vorgegebene Bedingung nur für $\epsilon_D \gg k_B T$ erfüllt werden \implies Tieftemperaturbereich; n_e sehr klein, d. h., nur wenige Elektronen sind ins Leitungsband angeregt. Für diese gilt: $n_e \sim \sqrt{n_D}$.

3. Jetzt wird

$$A e^{\beta \epsilon_D} \ll 1$$

vorausgesetzt. Nach Teil 1 bedeutet dies:

$$n_D \approx 2A \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Das heißt (Teil 1): $n_D \approx n_e$. Praktisch alle Donatorniveaus sind entleert. Wegen $A \ll 1$ ist die n_D -Beziehung nur für hohe Temperaturen erfüllbar.

Chemisches Potential:

$$\mu = E_g + k_B T \ln A = E_g + k_B T \ln \frac{4\pi^3 \hbar^3 n_D}{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}.$$

4. Materialparameter:

$$E_g = 2 \text{ eV}; \quad \epsilon_D = 0,02 \text{ eV}; \quad m_e = 10^{-27} \text{ g}; \quad n_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

a) $T = 3 \text{ K}$:

Wir berechnen zunächst (s. Teil 2)

$$A = \sqrt{\frac{n_D}{2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T} \right)^{3/4} e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon_D}.$$

$$k_B = 0,862 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \implies k_B T = 2,586 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

$$\implies \beta\epsilon_D = 77,34 \implies e^{\beta\epsilon_D} = 3,87 \cdot 10^{33},$$

$$e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon_D} = 1,607 \cdot 10^{-17}.$$

$$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 1,055 \cdot 10^{-27} \text{ g} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \implies \frac{\hbar}{m_e} = 1,055 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$\hbar = 0,6585 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \implies \frac{\hbar}{k_B T} = 0,2546 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

$$\implies \frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T} = 1,688 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2; \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T} \right)^{3/4} = 5,889 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{3/2}$$

$$\implies A \approx \sqrt{n_D} \cdot 9,463 \cdot 10^{-26} = 9,463 \cdot 10^{-18}; \quad A e^{\beta\epsilon_D} = 3,662 \cdot 10^{16}.$$

Die Bedingungen

$$A \ll 1; \quad A e^{\beta\epsilon_D} \gg 1$$

sind also bestens erfüllt. Außerdem gilt

$$\mu = E_g + k_B T \ln A = E_g - 0,010 \text{ eV},$$

sodass auch die Voraussetzung $\mu \approx E_g$ bestätigt wird.

b) $T = 300 \text{ K}$:

Wir haben nun zu kontrollieren (s. Teil 3)

$$\begin{aligned} A &= \frac{n_D}{2} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T} \right)^{3/2}. \\ \frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T} &= 1,688 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \implies \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T} \right)^{3/2} = 6,935 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \\ &\implies A \approx 0,000347 \ll 1 \\ \beta\epsilon_D &= 0,7734 \implies e^{\beta\epsilon_D} = 2,167 \\ &\implies A e^{\beta\epsilon_D} \approx 0,00752 \ll 1. \end{aligned}$$

Auch hier sind die beiden Bedingungen bestens erfüllt.

Chemisches Potential:

$$\mu = E_g + k_B T \ln A = E_g - 0,206 \text{ eV}.$$

Der Vergleich mit dem Tieftemperaturfall a) zeigt die deutliche Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials. $\mu \approx E_g$ ist nicht mehr so gut erfüllt.

Lösung zu Aufgabe 3.2.6

Für die eindimensionale Zustandsdichte gilt nach Aufgabe 3.1.5:

$$D_1(E) = \begin{cases} d_1 \frac{1}{\sqrt{E}} & \text{für } E > 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Die Konstante d_1 ,

$$d_1 = \frac{2S+1}{\pi} L \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}},$$

lässt sich auch durch N und E_F ausdrücken:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{E_F} dE D_1(E) = 2d_1 \sqrt{E_F} \\ \implies d_1 &= \frac{1}{2} \frac{N}{\sqrt{E_F}}. \end{aligned}$$

Damit berechnen wir (3.53) unter Ausnutzung von (3.73):

$$\begin{aligned}
 N &= \int_{-\infty}^{\mu} dE D_1(E) f_-(E) \approx \int_{-\infty}^{\mu} dE D_1(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'_1(\mu) \\
 &= 2d_1 \sqrt{\mu} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(-\frac{1}{2} d_1 \frac{1}{\mu^{3/2}} \right) = N \sqrt{\frac{\mu}{E_F}} - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 N \sqrt{\frac{\mu}{E_F}} \\
 \implies 1 &\approx \sqrt{\frac{\mu}{E_F}} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \\
 \implies \mu(T) &\approx E_F \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right].
 \end{aligned}$$

Im Gegensatz zum dreidimensionalen System nimmt $\mu(T)$ mit steigender Temperatur zu!

Lösung zu Aufgabe 3.2.7

Wir benutzen die thermodynamische Beziehung (1.154) und die Gibbs-Duhem-Relation:

$$F = -pV + G = -pV + \mu N.$$

Mit (3.75) und (3.81) folgt dann:

$$\begin{aligned}
 F &\approx NE_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] - \frac{2}{5} NE_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \\
 &= \frac{3}{5} NE_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right].
 \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.8

1. Gleicher Energienullpunkt innerhalb wie außerhalb des Metalls.
Ein-Teilchen-Energien:

$$\begin{aligned}
 \text{innen: } \epsilon_i(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \\
 \text{außen: } \epsilon_a(\mathbf{k}) &= V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.
 \end{aligned}$$

Zustandsdichte:

$$\begin{aligned} \text{innen: } D_i(E) &= \begin{cases} d\sqrt{E}, & \text{falls } E \geq 0, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \\ \text{außen: } D_a(E) &= \begin{cases} d\sqrt{E - V_0}, & \text{falls } E \geq V_0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \\ d &\stackrel{(3.51)}{=} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \end{aligned}$$

Mittlere Besetzungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{innen: } \langle \hat{n}_{k\sigma}^{(i)} \rangle &= \left\{ \exp \left[\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] + 1 \right\}^{-1}, \\ \text{außen: } \langle \hat{n}_{k\sigma}^{(a)} \rangle &= \left\{ \exp \left[\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 - \mu \right) \right] + 1 \right\}^{-1}, \end{aligned}$$

2.

$$n_a = \frac{1}{V} \int_{V_0}^{\infty} dE \frac{D_a(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}.$$

Die Austrittsarbeit ist von der Größenordnung eV. Es ist deshalb bei realistischen Temperaturen $\beta(V_0 - \mu) \gg 1$. (Sonst wäre das Metall auch gar nicht stabil!) Wir können also die 1 im Nenner getrost gegen die Exponentialfunktion vernachlässigen.

$$\begin{aligned} n_a &\approx \frac{1}{V} \int_{V_0}^{\infty} dE D_a(E) e^{-\beta(E-\mu)} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{V_0}^{\infty} dE \sqrt{E - V_0} e^{-\beta(E-\mu)} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-\beta(x+V_0-\mu)} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(V_0-\mu)} \underbrace{\int_0^{\infty} dy \sqrt{y} e^{-y}}_{\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}}. \\ n_a &\approx \frac{1}{4} \left(\frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(V_0-\mu)}. \end{aligned}$$

$V_0 - \mu$ ist praktisch gleich der Austrittsarbeit.

3. Wegen $e^{\beta(V_0 - \mu)} \gg 1$ ist

$$\langle \hat{n}_{k\sigma}^{(a)} \rangle \approx \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 - \mu \right) \right].$$

Damit berechnen wir den Emissionsstrom:

$$j_z \approx \frac{-e}{V} \exp[-\beta(V_0 - \mu)] 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk_z \frac{\hbar k_z}{m} \iint_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y \\ \cdot \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \right].$$

Der Faktor 2 resultiert aus der Spinsummation!

$$j_z \approx -2e \exp[-\beta(V_0 - \mu)] \frac{1}{h^3} \int_0^\infty dp_z \frac{p_z}{m} \exp \left(-\beta \frac{p_z^2}{2m} \right) \cdot \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \exp \left(-\beta \frac{p_x^2}{2m} \right) \right]^2 \\ \stackrel{(1.137)}{=} -e \frac{4\pi m k_B T}{h^3} \exp[-\beta(V_0 - \mu)] \left(-\frac{1}{\beta} \right) \int_0^\infty dp_z \frac{d}{dp_z} \exp \left(-\beta \frac{p_z^2}{2m} \right) \\ \implies j_z \approx \frac{-4\pi m e}{h^3} (k_B T)^2 \exp[-\beta(V_0 - \mu)]$$

Richardson-Formel ((1.47), Bd. 5, Teil 1).

Lösung zu Aufgabe 3.2.9

1. Für den Ein-Teilchen-Hamilton-Operator nicht wechselwirkender Elektronen,

$$H_1^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

benutzen wir Kugelkoordinaten

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \Delta_{\vartheta, \varphi} \\ \Delta_{\vartheta, \varphi} = \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ = -\frac{\mathbf{L}^2}{r^2 \hbar^2}.$$

L^2 ist der Drehimpulsquadrat-Operator. Die Fermionen sollen an die Kugeloberfläche $r = R$ gebunden sein. Damit verschwinden insbesondere die Ableitungen nach der Variablen r , sodass für den Ein-Teilchen-Hamilton-Operator bleibt:

$$H_1^{(0)} = +\frac{\mathbf{L}^2}{2mR^2}$$

Die Eigenzustände zu $H_1^{(0)}$ sind Drehimpuleigenzustände $|l m_l m_s\rangle$. Damit ergeben sich die Energieeigenwerte

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2mR^2} l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Entartungsgrad:

$$g_l = (2S + 1)(2l + 1) = 2(2l + 1)$$

2. Es gilt unter Beachtung des Pauli-Prinzips für die Grundzustandsenergie $E^{(0)}$ der Fermionen:

$$E^{(0)} = \sum_l g_l E_l = \frac{27\hbar^2}{mR^2} = \frac{\hbar^2}{2mR^2} (2 \cdot 0 + 6 \cdot 2 + x \cdot 6)$$

x ist die Zahl der Fermionen mit der Energie E_2 zur Realisierung der Gesamtenergie $E^{(0)}$. Es ergibt sich $x = 7$ und damit die Teilchenzahl:

$$N = 2 + 6 + x = 15$$

Fermi-Energie als höchstes bei $T = 0$ besetztes Niveau:

$$\varepsilon_F = \mu(T=0) = \frac{3\hbar^2}{mR^2}$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.10

1. Die Ableitung der Zustandsdichte gestaltet sich genauso wie zu (3.50):

$$D(E) = (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \varphi(E) .$$

Das Phasenvolumen sieht nun allerdings anders aus:

$$\varphi(E) = \frac{4\pi}{3} k^3 \Big|_{c\hbar k=E} = \frac{4\pi}{3c^3 \hbar^3} E^3$$

$$\implies D(E) = \begin{cases} (2S+1) \frac{V}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} E^2 & \text{für } E \geq 0 , \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases}$$

2. Sei

$$Q(E) = \int D(E) dE = \frac{1}{3} ED(E)$$

die Stammfunktion der Zustandsdichte. Nach (3.22) gilt:

$$\begin{aligned} \beta pV &= \sum_r \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \right] \\ &\longrightarrow \int_0^\infty dE D(E) \ln \left[1 + e^{-\beta(E-\mu)} \right] \\ &= Q(E) \ln \left[1 + e^{-\beta(E-\mu)} \right] \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dE Q(E) \frac{-\beta e^{-\beta(E-\mu)}}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}} . \end{aligned}$$

Der ausintegrierte Anteil verschwindet (warum?):

$$pV = \int_0^\infty Q(E) \frac{dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \frac{1}{3} \int_0^\infty ED(E)f_-(E)dE = \frac{1}{3} U \quad \text{q. e. d.}$$

3.

$$\begin{aligned} p(T=0) &\stackrel{2}{=} \frac{1}{3V} U(T=0) \\ U(T=0) &= \int_0^{E_F} ED(E) dE = \frac{V(2S+1)}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{1}{4} E_F^4 . \\ E_F &= \hbar c k_F \stackrel{(3.61)}{=} c \hbar \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \frac{N}{V} \right)^{1/3} . \end{aligned}$$

Nullpunktsdruck:

$$p(T=0) = \frac{1}{4} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{1/3} c \hbar \left(\frac{N}{V} \right)^{4/3} .$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.11

Nach Aufgabe 3.2.10 ist die Zustandsdichte extrem relativistischer Fermionen durch

$$D(E) = (2S+1) \frac{V}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} E^2 \equiv \hat{d}E^2 \quad \text{für } E \geq 0$$

gegeben. ($D(E) = 0$ für $E < 0$.)

1. *Chemisches Potential:*

$D(E)$ erfüllt die Voraussetzungen der Sommerfeld-Entwicklung. Die Teilchenzahl N ist T -unabhängig. Deshalb gilt sowohl

$$N = \int_{-\infty}^{E_F} dE D(E) \quad (T=0)$$

als auch

$$N = \int_{-\infty}^{\mu} dE D(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) .$$

Gleichsetzen ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} E_F^3 &\approx \frac{1}{3} \mu^3 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 2\mu \\ \implies \mu &\approx E_F \left[1 - \left(\frac{\pi k_B T}{E_F} \right)^2 \frac{\mu}{E_F} \right]^{1/3}, \end{aligned}$$

entartetes Fermi-Gas \implies zweiter Term sehr klein, $\mu \approx E_F$

$$\implies \mu(T) \approx E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right].$$

Dieses Ergebnis hat dieselbe Struktur wie (3.75), lediglich der Zahlenfaktor vor dem Korrekturterm hat sich geändert.

$$E_F = c\hbar \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{s. Aufgabe 3.2.10}).$$

2. *Innere Energie:*

$$U(T=0) = \frac{V(2S+1)}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{E_F^4}{4} = \frac{1}{4} \hat{d}E_F^4,$$

$$\begin{aligned}
U(T) &\approx \int_0^\mu dE ED(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mu D'(\mu) + D(\mu)) \\
&= \frac{1}{4} \hat{d}\mu^4 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 3 \hat{d}\mu^2 \\
&= U(0) \left[\left(\frac{\mu}{E_F} \right)^4 + 2\pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^2 \right].
\end{aligned}$$

Nach 1 gilt:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\mu}{E_F} \right)^n &\approx 1 - n \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \\
\implies U(T) &= U(0) \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right], \quad U(0) = \frac{3}{4} N E_F.
\end{aligned}$$

3. Wärmekapazität:

$$C_V = \widehat{\gamma} T, \quad \widehat{\gamma} = N \frac{\pi^2 k_B^2}{E_F}.$$

C_V hat dieselbe Tieftemperaturabhängigkeit wie im nicht-relativistischen Fall. Auch der Koeffizient $\widehat{\gamma}$ hat bis auf den Faktor $\frac{1}{2}$ dieselbe Struktur wie γ , allerdings sind die Fermi-Energien unterschiedlich:

$$\frac{\widehat{\gamma}}{\gamma} = \frac{\hbar}{mc} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \frac{N}{V} \right)^{1/3} \gg 1.$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.12

Ein-Teilchen-Energien:

$$\begin{aligned}
\eta_{m_S}(\mathbf{k}) &= \epsilon(\mathbf{k}) + 2m_S \mu_B B \\
m_S &= -S, -S+1, \dots, +S.
\end{aligned}$$

m_S -Anteil der Zustandsdichte:

$$D_{m_S}(E) dE = \frac{1}{\Delta k} \int_{E \leq \eta_{m_S}(\mathbf{k}) \leq E+dE} d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \varphi_{m_S}(E) dE.$$

Phasenvolumen:

$$\varphi_{m_S}(E) = \int_{\eta_{m_S}(\mathbf{k}) \leq E} d^3k = \int_{\epsilon(\mathbf{k}) \leq E - 2m_S \mu_B B} d^3k .$$

$$\epsilon(\mathbf{k}) \geq 0 \implies \text{notwendig: } E \geq 2m_S \mu_B B$$

$$\varphi_{m_S}(E) = 0, \quad \text{falls } E < 2m_S \mu_B B ,$$

sonst

$$\begin{aligned} \varphi_{m_S}(E) &= \frac{4\pi}{3} k^3 \Big|_{\epsilon(\mathbf{k})=E-2m_S \mu_B B} = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - 2m_S \mu_B B) \right]^{3/2} \\ \implies D_{m_S}(E) &= \begin{cases} d_{m_S} \sqrt{E - 2m_S \mu_B B}, & \text{falls } E \geq 2m_S \mu_B B , \\ 0 & \text{sonst ,} \end{cases} \\ d_{m_S} &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \stackrel{(3.51)}{=} \frac{1}{2S+1} d . \end{aligned}$$

Es ist also:

$$D_{m_S}(E) = \frac{1}{2S+1} D(E - 2m_S \mu_B B) .$$

Gesamt-Zustandsdichte:

$$D_{\text{tot}}(E; B) = \frac{1}{2S+1} \sum_{m_S=-S}^{+S} D(E - 2m_S \mu_B B)$$

mit D wie in (3.50).

Lösung zu Aufgabe 3.2.13

Es gilt für die spinabhängigen Teilchenzahlen (Abschn. 3.2.6):

$$N_\sigma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_-(E) D(E - z_\sigma \mu_B B) .$$

Sommerfeld-Entwicklung (3.73):

$$N_\sigma = \frac{1}{2} \left[\int_{-\infty}^{\mu} dE D(E - z_\sigma \mu_B B) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu - z_\sigma \mu_B B) \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{d}{2} \left[\frac{2}{3}(\mu - z_\sigma \mu_B B)^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 (\mu - z_\sigma \mu_B B)^{-1/2} \right] \\
&= \frac{1}{2} N \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \left[\left(1 - \frac{z_\sigma \mu_B B}{\mu} \right)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \left(1 - \frac{z_\sigma \mu_B B}{\mu} \right)^{-1/2} \right].
\end{aligned}$$

Reihenentwicklung:

$$\begin{aligned}
(1+x)^{n/m} &= 1 + \frac{n}{m}x - \frac{n(m-n)}{2!m^2}x^2 + \dots \quad (-1 < x < +1) \\
\implies N_\sigma &= \frac{1}{2} N \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \left[1 - z_\sigma \frac{3}{2} \frac{\mu_B B}{\mu} + \frac{3}{8} \left(\frac{\mu_B B}{\mu} \right)^2 + \right. \\
&\quad \left. + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{2} z_\sigma \frac{\mu_B B}{\mu} + \frac{3}{8} \left(\frac{\mu_B B}{\mu} \right)^2 + \dots \right) \right].
\end{aligned}$$

Summation über beide Spinrichtungen und Herauskürzen von $N = N_\uparrow + N_\downarrow$:

$$1 = \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{3}{8} \left(\frac{\mu_B B}{\mu} \right)^2 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right].$$

Damit ergibt sich, wenn wir noch einmal die obige Reihenentwicklung ausnutzen und schließlich in den quadratischen Korrekturtermen μ durch E_F ersetzen:

$$\mu(T, B) \approx E_F \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{\mu_B B}{E_F} \right)^2 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right].$$

Für $B = 0$ bleibt das *alte* Ergebnis (3.75).

Lösung zu Aufgabe 3.2.14

Man kann für $f(x)$ schreiben:

$$\begin{aligned}
f(x) &= \delta \left(x - \frac{1}{2} \right) + \delta \left(x + \frac{1}{2} \right) \quad \text{für } -1 \leq x \leq +1 \\
\text{mit } f(x) &= f(x+2).
\end{aligned}$$

$f(x)$ ist also periodisch mit der Periodenlänge 2 und ferner symmetrisch:

$$f(-x) = f(x).$$

Ansatz als Fourier-Reihe ((4.174), Bd. 3):

$$\begin{aligned}
 f(x) &= f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} [a_m \cos(m\pi x) + b_m \sin(m\pi x)] , \\
 f_0 &= \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} f(x) dx = 1 , \\
 a_m &= \int_{-1}^{+1} f(x) \cos(m\pi x) dx = \begin{cases} 0 & \text{für } m = 2p + 1 , \\ 2(-1)^p & \text{für } m = 2p , \end{cases} \\
 b_m &\equiv 0 , \quad \text{weil } f(x) \text{ symmetrisch} \\
 \implies f(x) &= 1 + \sum_{p=1}^{\infty} 2(-1)^p \cos(2p\pi x) = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \left(e^{i2p\pi x} + e^{-i2p\pi x} \right) \\
 &= \sum_{p=-\infty}^{+\infty} (-1)^p e^{i2p\pi x} .
 \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.15

Für die Ableitung der Fermi-Funktion gilt auch:

$$\hat{f}'_-(\epsilon) = -\frac{b}{4 \cosh^2 \left[\frac{1}{2}b(\epsilon - \mu_0) \right]} .$$

Mit $\rho = b(\epsilon - \mu_0)$ bleibt dann zu berechnen:

$$\begin{aligned}
 I_p &= -\operatorname{Re} \left[\exp \left(i2\pi p\mu_0 - \frac{\pi}{4} \right) K_p \right] , \\
 K_p &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\rho \frac{\exp \left(i \frac{2\pi p\rho}{b} \right)}{4 \cosh^2 \left(\frac{1}{2}\rho \right)} .
 \end{aligned}$$

Das Integral wird mit dem Residuensatz gelöst, wobei wir wegen $p > 0$ den Integrationsweg in der oberen Halbebene schließen. Wegen $\cosh x = \cos(ix)$ hat der Integrand Pole an den Stellen $\rho = \rho_n$,

$$\rho_n = i(2n+1)\pi ,$$

wobei nur die mit $n \geq 0$ innerhalb des Integrationsgebietes liegen. Mit

$$\cosh \left(\frac{1}{2}\rho_n \right) = 0 ; \quad \sinh \left(\frac{1}{2}\rho_n \right) = i(-1)^n$$

haben wir die Taylor-Entwicklung:

$$\begin{aligned}\cosh\left(\frac{1}{2}\rho\right) &= \frac{1}{2}i(-1)^n(\rho - \rho_n) + \frac{1}{48}i(-1)^n(\rho - \rho_n)^3 + \dots \\ &= \frac{1}{2}i(-1)^n(\rho - \rho_n)\left[1 + \frac{1}{24}(\rho - \rho_n)^2 + \dots\right].\end{aligned}$$

Damit gilt auch:

$$\frac{1}{\cosh^2\left(\frac{1}{2}\rho\right)} = \frac{-4}{(\rho - \rho_n)^2}\left[1 - \frac{1}{12}(\rho - \rho_n)^2 + \dots\right].$$

Der Integrand von K_p hat also bei ρ_n einen Pol zweiter Ordnung. Wir berechnen das Residuum:

$$\begin{aligned}\text{Res}_{\rho_n} \frac{\exp\left(i\frac{2\pi p\rho}{b}\right)}{4\cosh^2\left(\frac{1}{2}\rho\right)} &= \lim_{\rho \rightarrow \rho_n} \frac{d}{d\rho} \left[(\rho - \rho_n)^2 \frac{\exp\left(i\frac{2\pi p\rho}{b}\right)}{4\cosh^2\left(\frac{1}{2}\rho\right)} \right] \\ &= -\lim_{\rho \rightarrow \rho_n} \frac{d}{d\rho} \left[\exp\left(i\frac{2\pi p\rho}{b}\right) \left(1 - \frac{1}{12}(\rho - \rho_n)^2 + \dots\right) \right] \\ &= -i\frac{2\pi p}{b} \exp\left[-\frac{2\pi^2}{b}(2n+1)p\right].\end{aligned}$$

Nach dem Residuensatz folgt dann:

$$\begin{aligned}K_p &= 4\pi^2 \frac{p}{b} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{2\pi^2}{b}(2n+1)p\right] = 4\pi^2 \frac{p}{b} \exp\left(-\frac{2\pi^2}{b}p\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{4\pi^2}{b}np\right) \\ &= 4\pi^2 \frac{p}{b} \frac{\exp\left(-\frac{2\pi^2}{b}p\right)}{1 - \exp\left(-\frac{4\pi^2}{b}p\right)} = \frac{2\pi^2 p}{b \sinh\left(2\pi^2 \frac{p}{b}\right)}.\end{aligned}$$

Da K_p reell ist, folgt somit unmittelbar für I_p die Formel, die wir in (3.119) verwendet haben:

$$I_p = -2\pi^2 \frac{p}{b} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{4} - 2p\pi\mu_0\right)}{\sinh\left(2\pi^2 \frac{p}{b}\right)}.$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.16

1. Energieniveaus (3.100):

$$E_n(k_z) = 2\mu_B B_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}.$$

Entartungsgrad (3.102):

$$g_y(B_0) = \frac{eL_x L_y}{2\pi\hbar} B_0.$$

Zustandssumme:

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \frac{1}{2\pi/L_z} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z \sum_{n=0}^{\infty} g_y(B_0) \exp[-\beta E_n(k_z)] \\
 &= \frac{eVB_0}{(2\pi\hbar)^2} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \exp\left(-\beta \frac{p_z^2}{2m}\right) \right] e^{-\beta\mu_B B_0} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta^2\mu_B B_0 n} \\
 &\stackrel{(1.137)}{=} \frac{eVB_0}{(2\pi\hbar)^2} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \frac{e^{-\beta\mu_B B_0}}{1 - e^{-2\beta\mu_B B_0}} \\
 \implies Z_1 &= V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \frac{\beta\mu_B B_0}{\sinh(\beta\mu_B B_0)} \quad \left(\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \right).
 \end{aligned}$$

2. Freie Energie:

$$dF = -SdT - m dB_0$$

(zur *Magnetisierungsarbeit* s. Abschn. 3.2.8).

$$\begin{aligned}
 \implies m &= -\frac{\partial F}{\partial B_0} = k_B T \frac{\partial}{\partial B_0} \ln Z_N = N k_B T \frac{\partial}{\partial B_0} \ln Z_1 \\
 &= N k_B T \frac{\partial}{\partial B_0} \ln \frac{\beta\mu_B B_0}{\sinh(\beta\mu_B B_0)} = -N\mu_B \left(\frac{d}{dx} \ln \frac{\sinh x}{x} \right)_{x=\beta\mu_B B_0}.
 \end{aligned}$$

In der Klammer steht die *klassische Langevin-Funktion* (s. Lösung 1.4.6):

$$\begin{aligned}
 L(x) &= \coth x - \frac{1}{x} \\
 \implies m &= -N\mu_B L\left(\frac{\mu_B B_0}{k_B T}\right).
 \end{aligned}$$

Vorzeichen → induziertes magnetisches Moment ist dem
dem Feld entgegengerichtet
→ Diamagnetismus.

Lösung zu Aufgabe 3.2.17

Eigenenergien (3.101):

$$\begin{aligned}
 E_{n\sigma}(k_z) &= 2\mu_B^* B_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + z_\sigma \mu_B B_0, \\
 \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m}; \quad \mu_B^* = \frac{e\hbar}{2m^*}.
 \end{aligned}$$

Entartungsgrad (3.102):

$$g_\gamma(B_0) = \frac{eL_x L_y}{2\pi\hbar} B_0 .$$

Die Zustandssumme berechnet sich wie in der vorigen Aufgabe:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{2\pi/L_z} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z \sum_{n=0}^{\infty} g_\gamma(B_0) \sum_{\tilde{v}} \exp[-\beta E_{n\sigma}(k_z)] \\ &= V \left(\frac{m^*}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \frac{\beta\mu_B^* B_0}{\sinh(\beta\mu_B^* B_0)} 2 \cosh(\beta\mu_B B_0) \end{aligned}$$

→ mittleres magnetisches Moment:

$$\begin{aligned} m &= -N\mu_B^* L(\beta\mu_B^* B_0) + N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B_0) , \\ L(x) &= \coth x - \frac{1}{x} \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} . \end{aligned}$$

Schwaches Feld:

$$m \approx -\frac{1}{3} N\mu_B^{*2} \beta B_0 + N\mu_B^2 \beta B_0 .$$

Nullfeld-Suszeptibilität:

$$\chi(T) = \mu_0 \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 - \frac{1}{3}\mu_B^{*2}}{k_B T} \quad (\text{vgl. Abschn. 3.2.9})$$

Lösung zu Aufgabe 3.2.18

Ausgangspunkt ist das Zwischenergebnis (3.134) bis (3.140) für den *oszillatorischen Anteil* der Magnetisierung eines freien Elektronengases im homogenen Magnetfeld:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{osz}} &= \mu_0 \left(\frac{\partial M_{\text{osz}}}{\partial B_0} \right)_T = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 . \\ \chi_1 &= \mu_0 \left[-\frac{3}{4} \frac{a}{B_0} \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{3/2}} \cos(z_\sigma p\pi) \frac{\cos(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} \right. \\ &\quad + \frac{3}{2} \frac{ac}{B_0} \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{1/2}} \cos(z_\sigma p\pi) \frac{\sin(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} \\ &\quad \left. - \frac{3}{2} \frac{ab}{B_0} \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{1/2}} \cos(z_\sigma p\pi) \frac{\cos(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} \coth(pb) \right] , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\chi_2 &= \mu_0 \left[-\frac{1}{2} \frac{ac}{B_0} \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{1/2}} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\sin(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} \right. \\ &\quad + \frac{ac^2}{B_0} \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p p^{1/2} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\cos(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} \\ &\quad \left. + \frac{abc}{B_0} \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p p^{1/2} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\sin(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} \coth(pb) \right], \\ \chi_3 &= \mu_0 \left[\frac{1}{2} \frac{ab}{B_0} \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^{1/2}} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\cos(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} \coth(pb) \right. \\ &\quad + \frac{abc}{B_0} \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p p^{1/2} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\sin(\pi/4 - pc)}{\sinh(pb)} \coth(pb) \\ &\quad \left. - \frac{ab^2}{B_0} \mu_B \frac{N}{V} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p p^{1/2} \cos(z_\sigma p \pi) \frac{\cos(\pi/4 - pc)}{\sinh^3(pb)} (1 + \cosh^2(pb)) \right].\end{aligned}$$

Abschnitt 3.3.8

Lösung zu Aufgabe 3.3.1

(3.152), (3.153):

$$(n - n_0) \lambda^3(T) = (2S + 1) g_{3/2}(z),$$

$(n - n_0)$ beschränkt, $\lambda(T) \xrightarrow[T \rightarrow \infty]{} 0$. Es muss also

$$g_{3/2}(z) \xrightarrow[T \rightarrow \infty]{} 0$$

gelten. $g_{3/2}(z) \rightarrow 0$ bedeutet offenbar $z \rightarrow 0$. Das heißt

$$\beta \mu \rightarrow -\infty.$$

Da β für $T \rightarrow \infty$ gegen Null strebt, muss also auf jeden Fall

$$\mu \xrightarrow[T \rightarrow \infty]{} -\infty$$

gelten.

Lösung zu Aufgabe 3.3.2

Großkanonisches Potential für Bosonen:

$$\begin{aligned}
 \Omega(T, V, \mu) &= k_B T \sum_r \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}) \\
 \implies S(T, V, \mu) &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \\
 &= -k_B \sum_r \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}) \\
 &\quad - k_B T \sum_r \frac{(\epsilon_r - \mu) e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right). \\
 \langle \hat{n}_r \rangle &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} \\
 \implies \beta(\epsilon_r - \mu) &= \ln\left(\frac{1}{\langle \hat{n}_r \rangle} + 1\right) = \ln(1 + \langle \hat{n}_r \rangle) - \ln\langle \hat{n}_r \rangle; \\
 \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}) &= -\ln(1 + \langle \hat{n}_r \rangle) \\
 \implies S(T, V, \mu) &= k_B \sum_r \left[\ln(1 + \langle \hat{n}_r \rangle) + \langle \hat{n}_r \rangle (\ln(1 + \langle \hat{n}_r \rangle) - \ln\langle \hat{n}_r \rangle) \right] \\
 &= k_B \sum_r \left[(1 + \langle \hat{n}_r \rangle) \ln(1 + \langle \hat{n}_r \rangle) - \langle \hat{n}_r \rangle \ln\langle \hat{n}_r \rangle \right]; \\
 \langle \hat{n}_r \rangle &= \langle a_r^+ a_r \rangle: \quad \text{„Teilchen“}, \\
 1 + \langle \hat{n}_r \rangle &= \langle a_r a_r^+ \rangle: \quad \text{„Löcher“}.
 \end{aligned}$$

Verhalten für $T \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned}
 \text{a)} \quad N \text{ fest:} \quad \epsilon_0: \text{ kleinste Teilchenenergie} \\
 \langle \hat{n}_0 \rangle &\xrightarrow[T \rightarrow 0]{} N \implies 1 + \langle \hat{n}_0 \rangle \approx \langle \hat{n}_0 \rangle \\
 &\qquad\qquad\qquad \text{(thermodynamischer Limes)} \\
 &\implies S(T, V, \mu) \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0, \\
 \text{b)} \quad N(T) &\xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 \implies \langle \hat{n}_r \rangle \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 \\
 &\implies S(T, V, \mu) \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0.
 \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.3

$$I_\alpha(z) \equiv \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}}{z^{-1} e^x - 1} dx = \int_0^\infty z e^{-x} x^{\alpha-1} \sum_{n=0}^\infty (z e^{-x})^n dx = \sum_{n=1}^\infty z^n \int_0^\infty x^{\alpha-1} e^{-xn} dx.$$

Substitution $t = xn$:

$$\begin{aligned} I_\alpha(z) &= \sum_{n=1}^\infty z^n n^{-\alpha} \int_0^\infty t^{\alpha-1} e^{-t} dt = \Gamma(\alpha) \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^\alpha} \\ \implies g_\alpha(z) &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} I_\alpha(z) \quad \text{q.e.d} \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.4

Allgemein (s. Gl. (3.21), (3.22), (3.26)):

$$(pV)^{(\pm)} = \mp k_B T \sum_r \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)})$$

oberes (unteres) Vorzeichen: Bosonen (Fermionen)

Zustandsdichte aus Aufgabe 3.1.5:

$$D_d(E) = d_d \cdot E^{d/2-1} \cdot \Theta(E)$$

d_d : bekannte Konstanten (s. Aufgabe 3.1.5). Damit gilt

$$(pV)^{(\pm)} = \mp k_B T \int_{-\infty}^{\infty} dE D_d(E) \ln(1 \mp e^{-\beta(E - \mu)})$$

Achtung: Da kein Kondensat vorliegt, d. h. $z < 1$, muss der ($\varepsilon_r = 0$)-Term für Bosonen nicht gesondert behandelt werden. Auch Zustände mit $\varepsilon_r = 0$ sind „asymptotisch dünn“ besetzt. Umformung von

$$(pV)^{(\pm)} = \mp k_B T d_d \int_0^{\infty} dE E^{d/2-1} \ln(1 \mp e^{-\beta(E - \mu)})$$

durch partielle Integration: für zwei Funktionen $f(E)$ und $g(E)$ gilt

$$\int_0^{\infty} dE f'(E) g(E) = f(E) g(E) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dE f(E) g'(E).$$

Wir wählen hier

$$f'(E) = E^{d/2-1} \implies f(E) = \frac{E^{d/2}}{d/2}$$

und

$$\begin{aligned} g(E) &= \ln(1 \mp e^{-\beta(E-\mu)}) \\ \implies g'(E) &= \frac{\pm\beta e^{-\beta(E-\mu)}}{1 \mp e^{-\beta(E-\mu)}} \\ &= \pm\beta \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} \mp 1} \\ &= \pm\beta \langle \hat{n}(E) \rangle^{(\pm)}, \end{aligned}$$

wobei \hat{n} der Besetzungszahloperator ist. Ausintegrierter Anteil verschwindet nach partieller Integration:

$E \rightarrow 0$:

$$\frac{2}{d} E^{\frac{d}{2}} \ln(1 \mp e^{-\beta(E-\mu)}) \rightarrow \frac{2}{d} E^{\frac{d}{2}} \ln(1 \mp z) \rightarrow 0$$

$E \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \frac{2}{d} E^{\frac{d}{2}} \ln(1 \mp e^{-\beta(E-\mu)}) &= -\frac{2}{d} E^{\frac{d}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} (\pm 1)^n \frac{e^{-n\beta(E-\mu)}}{n} \\ &\rightarrow -\frac{2}{d} E^{\frac{d}{2}} (\pm 1) e^{-\beta(E-\mu)} \\ &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} (pV)^{(\pm)} &= \pm k_B T d_d \int_0^\infty dE \frac{E^{d/2}}{d/2} (\pm \beta) \langle \hat{n}(E) \rangle^{(\pm)} \\ &= \frac{2}{d} d_d \int_0^\infty dE E \cdot E^{\frac{d}{2}-1} \langle \hat{n}(E) \rangle^{(\pm)} \\ &= \frac{2}{d} \int_{-\infty}^\infty dE E \cdot D_d(E) \langle \hat{n}(E) \rangle^{(\pm)} \\ &= \frac{2}{d} U^{(\pm)} \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde Gl. (3.54) bzw. die analoge Gleichung für Bosonen ausgenutzt.

Lösung zu Aufgabe 3.3.5

1. Nach (3.146) gilt es zu berechnen:

$$\beta\Omega = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \ln(1 - ze^{-\alpha k}) + (2S+1) \ln(1-z),$$

$$\alpha \equiv \beta\hbar c > 0.$$

Partielle Integration (der ausintegrierte Teil verschwindet; warum?):

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dk k^2 \ln(1 - ze^{-\alpha k}) &= \left. \frac{1}{3} k^3 \ln(1 - ze^{-\alpha k}) \right|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty dk k^3 \frac{+az e^{-\alpha k}}{1 - ze^{-\alpha k}} \\ &= -\frac{\alpha}{3} \int_0^\infty dk k^3 \frac{1}{z^{-1} e^{\alpha k} - 1} \\ &\stackrel{(x=\alpha k)}{=} -\frac{1}{3\alpha^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{z^{-1} e^x - 1} = -\frac{1}{3\alpha^3} \Gamma(4) g_4(z). \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir die Integralformel aus Aufgabe 3.3.3 verwendet. Mit $\Gamma(4) = 3!$ bleibt schließlich:

$$\beta\Omega = (2S+1) \ln(1-z) - \frac{(2S+1)V}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} g_4(z).$$

2.

$$\begin{aligned} pV &= -\Omega \\ \implies \beta p &= (2S+1) \left[\frac{g_4(z)}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} - \frac{1}{V} \ln(1-z) \right]. \end{aligned}$$

Teilchendichte gemäß (2.80):

$$\begin{aligned} n &= \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} = z \left(\frac{\partial}{\partial z} \beta p \right)_{T,V} \\ \implies n &= (2S+1) \left[\frac{g_3(z)}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \right]. \end{aligned}$$

Innere Energie gemäß (2.85):

$$\begin{aligned} U &= - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_z \right)_{z,V} = \left[\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta\Omega) \right]_{z,V} \\ \implies U &= \frac{3}{\beta^4} \frac{(2S+1)V}{\pi^2(\hbar c)^3} g_4(z). \end{aligned}$$

3. Nach 2. gilt:

$$U = 3pV + 3k_B T(2S+1) \ln(1-z) .$$

Es ist also zu zeigen:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln(1-z) = 0 .$$

Für $z < 1$ ist das trivial. Für $z \rightarrow 1$ folgt aus der Beziehung für die Teilchendichte n :

$$\frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \longrightarrow \frac{n}{2S+1} - \frac{g_3(1)}{\pi(\beta\hbar c)^3} \equiv x(T) .$$

$g_{3/2}(z)$ ist monoton wachsend im Intervall $0 \leq z \leq 1$ mit einem endlichen Wert für $z = 1$:

$$g_3(1) = \xi(3) = 1,202 .$$

$x(T)$ ist also endlich. Dies bedeutet, dass sich in der Grenze $z \rightarrow 1, V \rightarrow \infty$ $(1-z)$ wie $1/V$ verhalten muss. Dann strebt allerdings in der Tat $(1/V) \ln(1-z)$ gegen Null, und der zweite Summand in obiger Gleichung für U kann vernachlässigt werden:

$$U = 3pV , \\ p = \frac{2S+1}{\beta^4} \frac{1}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} g_4(z) .$$

4. Die Beziehung für n aus 2. lässt sich wie folgt schreiben:

$$n_0 = n - \frac{2S+1}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} g_3(z) ,$$

n_0 : Teilchendichte im Grundzustand (N_0/V). Falls

$$n > \frac{2S+1}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} g_3(1)$$

wird, nimmt n_0 makroskopische Werte an \implies Bose-Einstein-Kondensation.
Kritische Daten aus

$$n \stackrel{!}{=} \frac{2S+1}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} g_3(1) .$$

n fest:

$$k_B T_c(n) = \hbar c \left[\frac{\pi^2 n}{(2S+1)g_3(1)} \right]^{1/3} .$$

T fest:

$$n_c(T) = \frac{2S+1}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} g_3(1) .$$

5.

$$\frac{n_0}{n} = 1 - \frac{2S+1}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} \frac{g_3(1)}{n} = 1 - \left(\frac{\beta c}{\beta}\right)^3 = \frac{N_0}{N}$$

$$\implies N_0 = \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^3\right] N .$$

6. Aus den Gleichungen

$$p_c(T) = (k_B T)^4 \frac{2S+1}{\pi^2(\hbar c)^3} g_4(1) ,$$

$$n_c(T) = (k_B T)^3 \frac{2S+1}{\pi^2(\hbar c)^3} g_3(1)$$

ist die Temperatur zu eliminieren:

$$p_c = cn^{4/3} ,$$

$$c = \frac{\hbar c \pi^{2/3}}{(2S+1)^{1/3}} \frac{g_4(1)}{(g_3(1))^{4/3}} .$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.6

1.

$$\sum_r \dots \implies (2S+1) \frac{V}{4\pi^2} \int dk \dots , \quad d^2k = k dk d\varphi .$$

Mit (3.21) folgt zunächst:

$$\beta \Omega(T, V, z) = (2S+1) \frac{V}{4\pi^2} 2\pi \int_0^\infty dk k \ln(1 - z e^{-\beta\epsilon(k)}) + (2S+1) \ln(1-z) .$$

Der zweite Summand begründet sich wie zu (3.146). Substitution:

$$y = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \beta = \frac{\lambda^2 k^2}{4\pi} \implies dy = \frac{\lambda^2}{2\pi} k dk .$$

Das obige Integral schreibt sich damit:

$$\frac{\lambda^2}{2\pi} \int_0^\infty dk k \ln \left[1 - z \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^\infty dy \ln(1 - z e^{-y}) \\
&= y \ln(1 - z e^{-y}) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dy y \frac{z e^{-y}}{1 - z e^{-y}} \\
&= - \int_0^\infty dy \frac{y}{z^{-1} e^y - 1} = -\Gamma(2) g_2(z) = -g_2(z) .
\end{aligned}$$

Zum Schluss haben wir die Integralformel aus Aufgabe 3.3.3 ausgenutzt.

$$\beta\Omega(T, V, z) = -\frac{(2S+1)V}{\lambda^2} g_2(z) + (2S+1) \ln(1-z) .$$

2. Mit (2.80) und (3.158) ergibt sich für die Teilchendichte:

$$n = z \left(\frac{\partial}{\partial z} \beta p \right)_{T,V} = -z \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{\beta\Omega}{V} \right)_{T,V} = \frac{2S+1}{\lambda^2} g_1(z) + \frac{2S+1}{V} \frac{z}{1-z} .$$

3.

$$g_1(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n} \quad \text{divergiert für } z \rightarrow 1 .$$

Bedingung für den Übergang ins *Kondensationsgebiet* wäre in Analogie zu (3.161):

n fest und endlich:

$$n\lambda_c^2 \stackrel{!}{=} (2S+1)g_1(1) = \infty \implies T_C = 0 .$$

Es gibt somit keine Bose-Einstein-Kondensation im zweidimensionalen idealen Bose-Gas, wenn die Ein-Teilchen-Energien von der angegebenen Art sind (vgl. mit Aufgabe 3.3.10).

Lösung zu Aufgabe 3.3.7

Wir starten von (3.23) und werten die Gleichung im thermodynamischen Limes aus (3.37):

$$n = \frac{1}{V} \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1} = z \frac{1}{V} \sum_r \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_r} - z}$$

$$\begin{aligned}
&= z(2S+1) \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(k)} - z}}_{I_d(z)} \\
&= (2S+1) z I_d(0) \frac{I_d(z)}{I_d(0)} \\
I_d(0) &= \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k \exp(-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k^2) \\
&= \prod_{i=1}^d \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_i \exp(-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_i^2) \\
&= \prod_{i=1}^d \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta\hbar^2}} \\
&= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{d}{2}}.
\end{aligned}$$

Wegen der **isotropen** Energiedispersion kann mit passender Substitution geschrieben werden:

$$\frac{I_d(z)}{I_d(0)} = \frac{A_d(z)}{A_d(0)} \quad \text{mit} \quad A_d(z) = \int_0^\infty dx x^{d-1} \frac{1}{e^{x^2} - z}.$$

Es ist dann:

$$A_d(0) = \int_0^\infty dx x^{d-1} e^{-x^2} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dy y^{\frac{d}{2}-1} e^{-y} = \frac{1}{2} \Gamma(\frac{d}{2}).$$

Im zweiten Schritt wurde $y = x^2$ substituiert; rechts steht die Gamma-Funktion. Es bleibt damit für die Teilchendichte:

$$n = (2S+1) z \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{d}{2}} \frac{2}{\Gamma(\frac{d}{2})} \underbrace{\int_0^\infty dx x^{d-1} \frac{1}{e^{x^2} - z}}_{B_d(z)}.$$

Für $d = 2$ kann $B_d(z)$ analytisch berechnet werden.

$$B_2(z) = \int_0^\infty dx x \frac{1}{e^{x^2} - z} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \frac{1}{e^y - z} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \frac{e^{-y}}{1 - z e^{-y}}.$$

Wir wählen:

$$\nu = 1 - z e^{-y} \rightsquigarrow \frac{d\nu}{dy} = z e^{-y} \rightsquigarrow e^{-y} dy = \frac{1}{z} d\nu .$$

Damit ergibt sich:

$$B_2(z) = \frac{1}{2z} \int_{1-z}^1 d\nu \frac{1}{\nu} = -\frac{1}{2z} \ln(1-z) .$$

Für die Teilchendichte des zweidimensionalen, idealen Bose-Gases gilt also ($\Gamma(1) = 1$):

$$n = -(2S+1) \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \ln(1-z) .$$

Mit der Abkürzung

$$\alpha = \frac{2\pi\hbar^2}{(2S+1)m}$$

folgt daraus:

$$\ln(1-z) = -n \frac{\alpha}{k_B T} \rightsquigarrow 1-z = e^{-n \frac{\alpha}{k_B T}} \rightsquigarrow z = 1 - e^{-n \frac{\alpha}{k_B T}} \stackrel{!}{=} e^{\beta\mu} .$$

Das ergibt schlussendlich:

$$\mu_{d=2} = k_B T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{2\pi\hbar^2}{(2S+1)m} \cdot \frac{n}{k_B T} \right) \right) .$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.8

In der *gasförmigen* Phase des idealen Bose-Gases gilt nach (3.152):

$$n = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) ,$$

$$g_{3/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} .$$

In niedrigster Ordnung folgt (Abschn. 3.3.2):

$$z \approx z^{(0)} = \frac{n\lambda^3}{2S+1} .$$

Ansatz:

$$z = \alpha_1 z^{(0)} + \alpha_2 (z^{(0)})^2 + \alpha_3 (z^{(0)})^3 + \dots$$

Einsetzen in die Beziehung für n :

$$\begin{aligned} z^{(0)} &= \alpha_1 z^{(0)} + \alpha_2 (z^{(0)})^2 + \alpha_3 (z^{(0)})^3 + \dots \\ &+ \frac{1}{2^{3/2}} (\alpha_1 z^{(0)} + \alpha_2 (z^{(0)})^2 + \dots)^2 \\ &+ \frac{1}{3^{3/2}} (\alpha_1 z^{(0)} + \alpha_2 (z^{(0)})^2 + \dots)^3 + \dots . \end{aligned}$$

Sortieren nach Potenzen von $z^{(0)}$:

$$\begin{aligned} 0 &= (\alpha_1 - 1) z^{(0)} &\implies \alpha_1 = 1 , \\ 0 &= \left(\alpha_2 + \frac{\alpha_1}{2^{3/2}} \right) (z^{(0)})^2 &\implies \alpha_2 = -\frac{1}{2^{3/2}} , \\ 0 &= \left(\alpha_3 + \frac{2}{2^{3/2}} \alpha_1 \alpha_2 + \frac{\alpha_1^3}{3^{3/2}} \right) (z^{(0)})^3 &\implies \alpha_3 = \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} . \end{aligned}$$

Für den Druck gilt (3.151):

$$\begin{aligned} \beta p V &= \frac{(2S+1)V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) = \frac{(2S+1)V}{\lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} + \dots \right) \\ &= \frac{(2S+1)V}{\lambda^3} \left[\alpha_1 z^{(0)} + \alpha_2 (z^{(0)})^2 + \alpha_3 (z^{(0)})^3 + \dots \right. \\ &\quad + \frac{1}{2^{5/2}} (\alpha_1 z^{(0)} + \alpha_2 (z^{(0)})^2 + \dots)^2 \\ &\quad \left. + \frac{1}{3^{5/2}} (\alpha_1 z^{(0)} + \alpha_2 (z^{(0)})^2 + \dots)^3 + \dots \right] \\ &= nV \left[1 + z^{(0)} \left(\alpha_2 + \frac{1}{2^{5/2}} \right) \right. \\ &\quad \left. + (z^{(0)})^2 \left(\alpha_3 + \frac{2\alpha_1\alpha_2}{2^{5/2}} + \frac{1}{3^{5/2}} \right) + \dots \right] . \end{aligned}$$

Zahlenwerte für $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ einsetzen:

$$pV = Nk_B T \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} z^{(0)} + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) (z^{(0)})^2 + \dots \right) .$$

Die ersten beiden Terme der Entwicklung wurden bereits in (3.156) gefunden.

Lösung zu Aufgabe 3.3.9

$$n = \frac{2S+1}{\pi^2(\beta\hbar c)^3}g_3(z) ,$$

$$p = \frac{2S+1}{\beta^4} \frac{1}{\pi^2(\hbar c)^3} g_4(z) = \frac{k_B T n}{z^{(0)}} g_4(z) .$$

In niedrigster Ordnung gilt ($z \ll 1$):

$$z^{(0)} = g_3(z) \approx z .$$

Ansatz:

$$z = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n (z^{(0)})^n .$$

Einsetzen in

$$z^{(0)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^3}$$

und nach Potenzen von $z^{(0)}$ sortieren:

$$0 = (\alpha_1 - 1)z^{(0)} \implies \alpha_1 = 1 ,$$

$$0 = \left(\alpha_2 + \frac{\alpha_1}{2^3} \right) (z^{(0)})^2 \implies \alpha_2 = -\frac{1}{2^3} ,$$

$$0 = \left(\alpha_3 + \frac{2}{2^3} \alpha_1 \alpha_2 + \frac{\alpha_1^3}{3^3} \right) (z^{(0)})^3 \implies \alpha_3 = \frac{1}{2^5} - \frac{1}{3^3} .$$

Thermische Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned} pV &= Nk_B T \frac{1}{z^{(0)}} \left(z + \frac{z^2}{2^4} + \frac{z^3}{3^4} + \dots \right) \\ &= Nk_B T \left[\alpha_1 + \alpha_2 z^{(0)} + \alpha_3 (z^{(0)})^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2^4 z^{(0)}} (\alpha_1 z^{(0)} + \alpha_2 z^{(0)} + \dots)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3^4 z^{(0)}} (\alpha_1 z^{(0)} + \alpha_2 z^{(0)} + \dots)^3 + \dots \right] \\ \implies pV &= Nk_B T \left[1 + \gamma_1 z^{(0)} + \gamma_2 (z^{(0)})^2 + \dots \right] , \\ \gamma_1 &= \alpha_2 + \frac{1}{2^4} \alpha_1 = -\frac{1}{2^4} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma_2 &= \alpha_3 + \frac{2}{2^4} \alpha_1 \alpha_2 + \frac{1}{3^4} \alpha_1 \\ &= \frac{1}{2^5} - \frac{1}{3^3} - \frac{1}{2^6} + \frac{1}{3^4} = \frac{1}{2^6} - \frac{2}{3^4}.\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.10

1. Nach (3.146) gilt es zu berechnen:

$$\begin{aligned}\beta\Omega(T, V, z) &= (2S+1) \frac{V}{4\pi^2} 2\pi \int_0^\infty dk k \ln(1 - ze^{-\beta\hbar ck}) + (2S+1) \ln(1-z) \\ &= (2S+1) \frac{V}{2\pi(\beta\hbar c)^2} \int_0^\infty dy y \ln(1 - ze^{-y}) + (2S+1) \ln(1-z), \\ \int_0^\infty dy y \ln(1 - ze^{-y}) &= \frac{1}{2} y^2 \ln(1 - ze^{-y}) \Big|_0^\infty - \frac{1}{2} \int_0^\infty dy y^2 \frac{ze^{-y}}{1 - ze^{-y}} \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^\infty dy \frac{y^2}{z^{-1} e^y - 1} = -\frac{1}{2} \Gamma(3) g_3(z).\end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir wiederum die Integralformel aus Aufgabe 3.3.3 benutzt:

$$\beta\Omega(T, V, z) = -\frac{(2S+1)V}{(2\pi\beta\hbar c)^2} g_3(z) + (2S+1) \ln(1-z).$$

2. Mit (2.80) und (3.158) folgt:

$$n = -z \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{\beta\Omega}{V} \right)_{T,V} = \frac{2S+1}{2\pi(\beta\hbar c)^2} g_2(z) + \frac{2S+1}{V} \frac{z}{1-z}.$$

3. $g_2(1)$ endlich \implies Es gibt eine Bose-Einstein-Kondensation.

Bei festem n :

$$k_B T_C(n) = \hbar c \sqrt{\frac{n}{(2S+1)g_2(1)}}; \quad g_2(1) = \zeta(2) = \frac{\pi}{6}.$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.11

Planck'sche Strahlungsformel (3.206) muss zunächst auf Wellenlängen umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{2\pi c}{\lambda} \rightarrow \left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right| = \frac{2\pi c}{\lambda^2}, \\ \hat{\epsilon}(\lambda, T) d\lambda &= \hat{\epsilon} \left(\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \right) \left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right| d\lambda \\ \implies \hat{\epsilon}(\lambda, T) &= \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{\exp \left(\beta \frac{hc}{\lambda} \right) - 1}.\end{aligned}$$

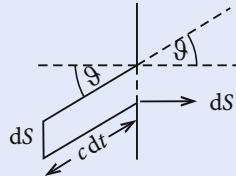


Abb. A.12

Photonen bewegen sich mit Lichtgeschwindigkeit. Alle Photonen in dem skizzierten Zylinder mit *passender* Bewegungsrichtung erreichen in der Zeit dt das Loch dS . Die Richtungen der Geschwindigkeitsvektoren sind isotrop verteilt. Der Bruchteil $d\Omega/4\pi$ wird die *richtige* Richtung haben. Der Zylinder hat das Volumen:

$$(c dt)(dS \cos \theta).$$

Damit gilt für die pro Zeiteinheit entweichende spektrale Energie:

$$\begin{aligned}I_\lambda(T, \theta) d\lambda d\Omega dS &= \hat{\epsilon}(\lambda, T) d\lambda (cdS \cos \theta) \frac{d\Omega}{4\pi} \\ \implies I_\lambda(T, \theta) &= 2 \cos \theta \frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp \left(\beta \frac{hc}{\lambda} \right) - 1}.\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.12

- Nach (3.206) gilt:

$$\hat{\epsilon}(\omega, T) = \frac{\hbar \pi}{(\pi \beta c)^3} \frac{x^3}{e^x - 1}.$$

T fest \rightarrow Extremwertbedingung:

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \frac{d}{dx} \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{(e^x - 1)3x^2 - x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &\implies 0 = 3(e^x - 1) - x e^x \\ &\implies (3 - x)e^x = 3 \iff x = x_0 . \end{aligned}$$

2. Unabhängig von der Temperatur T ist das Maximum stets durch dasselbe x_0 gegeben:

$$x_0 = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \implies \frac{\omega_1}{T_1} = \frac{\omega_2}{T_2} .$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.13

Kinetische Energie:

$$\begin{aligned} \sum_{i,\alpha} \dot{u}_{i\alpha}^2(t) &= \sum_{i,\alpha} \frac{1}{N} \sum_{r,r'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \dot{Q}_r(\mathbf{q}t) \dot{Q}_{r'}(\mathbf{q}',t) \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\alpha}(\mathbf{q}') e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')R_i} \\ &= \sum_{r,r'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \delta_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'} \dot{Q}_r(\mathbf{q},t) \dot{Q}_{r'}(\mathbf{q}',t) \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\alpha}(\mathbf{q}') \\ &\stackrel{(3.222)}{=} \sum_{r,r'} \sum_{\mathbf{q}} \dot{Q}_r(\mathbf{q},t) \dot{Q}_{r'}(-\mathbf{q},t) \sum_{\alpha} \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\alpha}^*(\mathbf{q}) \\ &\stackrel{(3.218)}{=} \sum_{r,\mathbf{q}} \dot{Q}_r(\mathbf{q},t) \dot{Q}_r^*(\mathbf{q},t) \\ \implies T &= \frac{1}{2} M \sum_{i,\alpha} \dot{u}_{i\alpha}^2(t) = \frac{1}{2} M \sum_{r,\mathbf{q}} \dot{Q}_r(\mathbf{q}t) \dot{Q}_r^*(\mathbf{q},t) . \end{aligned}$$

Potentielle Energie:

$$\begin{aligned} V &= V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \varphi_{i\alpha}^{j\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta} \\ &= V_0 + \frac{1}{2N} \sum_{i,j} \varphi_{i\alpha}^{j\beta} \sum_{r,r'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} Q_r(\mathbf{q},t) Q_{r'}(\mathbf{q}',t) \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\beta}(\mathbf{q}') e^{i(\mathbf{q}R_i + \mathbf{q}'R_j)} \\ &= V_0 + \frac{1}{2N} \sum_{j,\alpha,\beta} \sum_{r,r'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} Q_r(\mathbf{q},t) Q_{r'}(\mathbf{q}',t) \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\beta}(\mathbf{q}') \cdot \\ &\quad \cdot \sum_m \phi_{m\alpha}^{0\beta} e^{i\mathbf{q}R_m} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')R_j} \\ &= V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{r,r'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} Q_r(\mathbf{q},t) Q_{r'}(\mathbf{q}',t) \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\beta}(\mathbf{q}') M K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \stackrel{(3.216)}{=} V_0 + \frac{1}{2} M \sum_{\alpha} \sum_{r,r'} \sum_{\mathbf{q}} Q_r(\mathbf{q}, t) Q_{r'}(-\mathbf{q}, t) \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \omega_{r'}^2(-\mathbf{q}) \epsilon_{r'\alpha}(-\mathbf{q}) \\
 & \stackrel{(3.218)}{=} V_0 + \frac{1}{2} M \sum_{r,r'} \sum_{\mathbf{q}} Q_r(\mathbf{q}t) Q_{r'}^*(\mathbf{q}, t) \omega_{r'}^2(\mathbf{q}) \delta_{rr'} \\
 \implies V &= V_0 + \frac{1}{2} M \sum_{q,r} \omega_r^2(\mathbf{q}) Q_r(\mathbf{q}t) Q_r^*(\mathbf{q}t).
 \end{aligned}$$

Bei der Ableitung haben wir

$$\omega_r(\mathbf{q}) = \omega_r(-\mathbf{q}) ; \quad K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = K_{\alpha\beta}(-\mathbf{q})$$

ausgenutzt (Inversionssymmetrie, Zeitumkehrinvarianz).

Lösung zu Aufgabe 3.3.14

Die ersten beiden Relationen ergeben sich unmittelbar aus (3.220) und (3.227). Wir beweisen die dritte Beziehung:

$$\begin{aligned}
 [\widehat{P}_r(\mathbf{q}, t), \widehat{Q}_{r'}(\mathbf{q}, t)]_- &= \frac{M}{N} \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} [\dot{u}_{i\alpha}(t), \dot{u}_{j\beta}(t)]_- \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\beta}^*(\mathbf{q}') e^{i(qR_i - q'R_j)} \\
 &\stackrel{(3.227)}{=} \frac{1}{N} \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar}{i} \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\beta}^*(\mathbf{q}') e^{i(q - q')R_i} \\
 &= \frac{\hbar}{i} \sum_{\alpha} \epsilon_{r\alpha}(\mathbf{q}) \epsilon_{r'\beta}^*(\mathbf{q}') \delta_{qq'} \stackrel{(3.218)}{=} \frac{\hbar}{i} \delta_{rr'} \delta_{qq'}.
 \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.15

Nach (3.251) gilt für die innere Energie im Debye-Modell:

$$U(T, V) = \gamma (k_B T)^4 \int_0^{\frac{T_D}{T}} dx \frac{x^3}{e^x - 1}; \quad \gamma = \frac{9N}{(\hbar \omega_D)^3}.$$

Tiefe Temperaturen $\sim T_D/T \gg 1$:

$$\int_0^{\frac{T_D}{T}} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \underbrace{\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{\pi^4/15} - \int_{\frac{T_D}{T}}^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1}.$$

Der erste Summand führt zu dem bekannten Ergebnis (3.253) für die innere Energie. Den zweiten Summanden können wir wegen $T_D/T \gg 1$ approximieren:

$$\begin{aligned}
\int_{\frac{T_D}{T}}^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} &\approx \int_{\frac{T_D}{T}}^{\infty} dx x^3 e^{-x} \\
&= -e^{-x} x^3 \Big|_{\frac{T_D}{T}}^{\infty} + 3 \int_{\frac{T_D}{T}}^{\infty} dx x^2 e^{-x} \\
&= \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 - 3x^2 e^{-x} \Big|_{\frac{T_D}{T}}^{\infty} + 6 \int_{\frac{T_D}{T}}^{\infty} dx x e^{-x} \\
&= \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 + 3 \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left(\frac{T_D}{T}\right)^2 \\
&\quad - 6x e^{-x} \Big|_{\frac{T_D}{T}}^{\infty} + 6 \int_{\frac{T_D}{T}}^{\infty} dx e^{-x} \\
&= \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 + 3 \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left(\frac{T_D}{T}\right)^2 \\
&\quad + 6 \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left(\frac{T_D}{T}\right) + 6 \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \\
&= \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left[\left(\frac{T_D}{T}\right)^3 + 3 \left(\frac{T_D}{T}\right)^2 + 6 \left(\frac{T_D}{T}\right) + 6 \right].
\end{aligned}$$

Damit gilt für die innere Energie bei tiefen Temperaturen:

$$U(T, V) \approx 9N\hbar\omega_D \left(\frac{T}{T_D}\right)^4 \left[\frac{\pi^4}{15} - \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \right].$$

Wärmekapazität:

$$\begin{aligned}
C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} = 36Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \left[\frac{\pi^4}{15} - \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \right] \\
&\quad + 9N\hbar\omega_D \left(\frac{T}{T_D}\right)^4 \left[3 \frac{T_D^3}{T^4} \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) - \frac{T_D^4}{T^5} \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \right] \\
&= C_V^D - 36Nk_B \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) \left(1 - \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{T_D}{T}\right).
\end{aligned}$$

C_V^D ist die Debye-Formel (3.254) für die Wärmekapazität. Wegen $T_D/T \gg 1$ bleibt als führende Temperatur-Korrektur:

$$C_V - C_V^D \approx -9Nk_B \frac{T_D}{T} \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right).$$

Lösung zu Aufgabe 3.3.16

Mit (3.243) muss berechnet werden ($\mu = 0$ s. (3.189)):

$$\begin{aligned} \langle N_p \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE D(E) \frac{1}{e^{\beta E} - 1} \\ &= \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\hbar\omega_D} dE E^2 \frac{1}{e^{\beta E} - 1} \\ &= \frac{9N}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^2}{e^x - 1}; \quad \beta\hbar\omega_D = \frac{T_D}{T} \equiv x_D. \end{aligned}$$

- Tiefe Temperaturen: $T \ll T_D$, d. h. $x_D \gg 1$:

$$\begin{aligned} \frac{x_D^3}{9N} \langle N_p \rangle &\approx \int_0^{\infty} dx \frac{x^2}{e^x - 1} \\ &= \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^2 \frac{1}{1 - e^{-x}} \\ &= \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \int_0^{\infty} dx x^2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d^2}{dn^2} \int_0^{\infty} dx e^{-nx} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{n} \\ &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} = 2 \zeta(3) = 2.402 \quad (\text{s. Aufgabe 3.3.3}) \end{aligned}$$

Es gilt also für die mittlere Phononenanzahl im Bereich tiefer Temperaturen:

$$\langle N_p \rangle \approx 21.62 \cdot N \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D} \right)^3.$$

- Hohe Temperaturen: $T \gg T_D$, d. h. $x_D \ll 1$:

$$\begin{aligned} \int_0^{x_D} dx \frac{x^2}{e^x - 1} &= \int_0^{x_D} dx x^2 \frac{1}{x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots} \\ &\approx \int_0^{x_D} dx x \left(1 - \frac{1}{2}x\right) = \frac{1}{2}x_D^2 - \frac{1}{6}x_D^3 \\ \langle N_p \rangle &\approx \frac{9N}{x_D^3} \left(\frac{1}{2}x_D^2 - \frac{1}{6}x_D^3\right). \end{aligned}$$

Es gilt also für die mittlere Phononenanzahl im Bereich hoher Temperaturen:

$$\langle N_p \rangle = \frac{9}{2} N \frac{k_B T}{\hbar \omega_D} - \frac{3}{2} N + \mathcal{O}\left(\frac{\hbar \omega_D}{k_B T}\right).$$

Abschnitt 4.1.6

Lösung zu Aufgabe 4.1.1

Im **klassischen** Ising-Modell gilt für das magnetische Moment

$$m = \mu \sum_i S_i$$

und damit

$$H = -J \sum_{i,j} S_i S_j - m B_0.$$

Zustandssumme:

$$Z(T, m) = \sum_{\{S_i\}} \exp \left(-\beta \left(-J \sum_{i,j} S_i S_j - m B_0 \right) \right)$$

Summiert wird über **alle** Spinkonfigurationen. Die Substitution $S_i \rightarrow -S_i \forall i$ kann deshalb die Zustandssumme nicht beeinflussen. Im Exponenten ändert dabei der erste Term sein Vorzeichen nicht, wohl aber der zweite: $m \rightarrow -m$. Dies bedeutet:

$$Z(T, m) = Z(T, -m)$$

und damit:

$$\begin{aligned} F(T, m) &= -k_B T \ln Z(T, m) \\ &= -k_B T \ln Z(T, -m) \\ &= F(T, -m) \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 4.1.2

Mit der Definition der kanonischen Zustandssumme

$$Z = \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right)$$

ergibt sich für den Mittelwert des magnetischen Moments:

$$\begin{aligned} \langle \hat{m} \rangle &= \frac{1}{Z} \text{Sp} \left(-\frac{d}{dB_0} \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial B_0} \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B_0}. \end{aligned}$$

Daraus folgt für die Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} \chi_T &= \frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial}{\partial B_0} \langle \hat{m} \rangle \right)_T \\ &= \frac{\mu_0}{\beta V} \left(-\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial B_0} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B_0^2} \right). \end{aligned}$$

Der erste Term ist klar:

$$\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial B_0} \right)^2 = \beta^2 \langle \hat{m} \rangle^2.$$

Der zweite Term berechnet sich etwas umständlicher:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B_0^2} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial B_0} \left(-\beta \text{Sp} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial B_0} e^{-\beta \hat{H}} \right) \right) \\ &= \frac{-\beta}{Z} \text{Sp} \left(\frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial B_0^2} e^{-\beta \hat{H}} - \beta \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial B_0} \right)^2 e^{-\beta \hat{H}} \right) \\ &= \frac{\beta^2}{Z} \text{Sp} \left(\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial B_0} \right)^2 e^{-\beta \hat{H}} \right) \\ &= \beta^2 \langle \hat{m}^2 \rangle. \end{aligned}$$

Im dritten Schritt haben wir die Voraussetzung ausgenutzt, dass es sich um ein permanentes magnetisches Moment handeln soll. Es bleibt somit für die Suszeptibilität:

$$\chi_T = \frac{\mu_0}{V} \beta \left(\langle \hat{m}^2 \rangle - \langle \hat{m} \rangle^2 \right) = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \langle (\hat{m} - \langle \hat{m} \rangle)^2 \rangle .$$

Lösung zu Aufgabe 4.1.3

Längs der Koexistenzlinie stehen die beiden Phasen 1 und 2 im Gleichgewicht. Dies bedeutet für die freie Enthalpie

$$G_1(T, p) = G_2(T, p)$$

(dT, dp) : Zustandsänderung längs der Koexistenzlinie, d. h.

$$dG_1 = dG_2 .$$

Dies bedeutet

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G_1}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G_2}{\partial p} \right)_T dp .$$

Mit den partiellen Ableitungen der freien Enthalpie,

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_p = -S_i ; \quad \left(\frac{\partial G_i}{\partial p} \right)_T = V_i ,$$

folgt daraus die Behauptung

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial G_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial G_1}{\partial p} \right)_T} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} .$$

Lösung zu Aufgabe 4.1.4

Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung („im Ehrenfest'schen Sinne“) sind längs der Koexistenzlinie thermodynamische Potentiale und deren erste Ableitungen ste-

tig. Dies bedeutet für Entropien und Volumina als erste Ableitungen:

$$dS_1 = dS_2 ; \quad dV_1 = dV_2 .$$

Mit den thermodynamischen Variablen T und p , den „natürlichen“ der freien Enthalpie $G(T, p)$, folgt daraus:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S_1}{\partial p} \right)_T dp &= \left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S_2}{\partial p} \right)_T dp \\ \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_T dp &= \left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_2}{\partial p} \right)_T dp . \end{aligned}$$

Dies lässt sich auflösen:

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial S_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial S_1}{\partial p} \right)_T} = - \frac{\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_T} .$$

Mit den bekannten Relationen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \frac{c_p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\beta \\ \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T &= -V\kappa_T . \end{aligned}$$

In der zweiten Zeile wurde eine Maxwell-Relation für die freie Enthalpie ausgenutzt. Damit folgt dann

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{TV} \frac{C_p^{(1)} - C_p^{(2)}}{\beta^{(1)} - \beta^{(2)}}$$

und

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\beta^{(1)} - \beta^{(2)}}{\kappa_T^{(1)} - \kappa_T^{(2)}} .$$

Lösung zu Aufgabe 4.1.5

1. Steigung der Koexistenzkurve

Seien

$$T_0 = T_C(p=0); \quad p_0 = p_i(T_0); \quad V_0 = V_D(T_0) = V(T_0).$$

Erhöhung des äußeren Drucks um dp führt zu

$$\begin{aligned} T_0 &\rightarrow T_C(dp) = T_0 + dT \\ p_0 &\rightarrow p_i(T_0 + dT) = p_0 + dp_i. \end{aligned}$$

Der Dampf ist ein ideales Gas \implies Zustandsgleichung:

$$Nk_BdT = d(p_i V_D)_0 = V_0 dp_i(T_0) + p_0 dV(T_0). \quad (\text{A.1})$$

Wir nutzen aus, dass bei T_C $V_D = V$ ist. Als Dampfdruck erfüllt p_i die Clausius-Clapeyron-Gleichung (4.3):

$$dp_i = A \cdot dT \quad A = \frac{S_D - S_F}{V_D - V_F}.$$

S_D, S_F : Entropien für den Fall, dass das gesamte Material nur aus Dampf bzw. Flüssigkeit besteht. Analog die Volumina.

Volumenänderung wegen dp, dp_i :

$$dV = -ad\pi = -a(dp - dp_i) = a(AdT - dp). \quad (\text{A.1})$$

Das ergibt in (A.1):

$$Nk_BdT = V_0 AdT + p_0 a(AdT - dp).$$

Es bleibt somit für die Koexistenzkurve:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{A(V_0 + ap_0) - Nk_B}{ap_0}. \quad (\text{A.2})$$

2. Isobarer Ausdehnungskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Bei konstantem äusserem Druck muss gelten:

$$dV = -ad\pi = adp_i .$$

Es bleibt also zu berechnen:

$$\beta = \frac{a}{V} \left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_p .$$

$$\boxed{T > T_0 :}$$

Das Gefäß enthält nur Dampf (ideales Gas). Wir benutzen deshalb (A.1)

$$Nk_B dT = V_0 dp_i + p_0 a dp_i \rightarrow \frac{dp_i}{dT} = \frac{Nk_B}{V_0 + ap_0} .$$

Dies bedeutet:

$$\beta^{(+)} = \frac{aNk_B}{V_0(V_0 + ap_0)} .$$

$$\boxed{T < T_0 :}$$

Es ist noch Flüssigkeit vorhanden, sodass sich p_i aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung bestimmt:

$$\frac{dp_i}{dT} = A \rightarrow \beta^{(-)} = \frac{aA}{V_0} .$$

Typisch für einen Phasenübergang zweiter Ordnung ist, dass β bei T_C einen endlichen Sprung macht:

$$\Delta\beta = \beta^{(+)} - \beta^{(-)} = \frac{a}{V_0} \frac{Nk_B - A(V_0 + ap_0)}{V_0 + ap_0} . \quad (\text{A.3})$$

3. Isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T .$$

$T > T_0 :$

Das Gefäß enthält nur Dampf (ideales Gas) bei fester Temperatur ($dT = 0$). Deshalb gilt mit (A.1):

$$\begin{aligned} p_0 dV + V_0 dp_i &= 0 \\ dp_i &= dp - d\pi = dp + \frac{1}{a} dV \\ \rightarrow \left(p_0 + \frac{V_0}{a} \right) dV &= -V_0 dp. \end{aligned}$$

Daran liest man ab

$$\kappa_T^{(+)} = \frac{a}{ap_0 + V_0}.$$

$T < T_0 :$

Da noch Flüssigkeit vorhanden ist, bestimmt sich p_i aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung. Bei konstanter Temperatur ist auch der Dampfdruck p_i konstant.

$$dp_i = 0 \rightarrow dp = d\pi = -\frac{1}{a} dV.$$

Es folgt damit:

$$\kappa_T^{(-)} = \frac{a}{V_0}.$$

Auch die Kompressibilität macht am Umwandlungspunkt einen endlichen Sprung:

$$\Delta \kappa_T = \kappa_T^{(+)} - \kappa_T^{(-)} = -\frac{a}{V_0} \frac{ap_0}{V_0 + ap_0}. \quad (\text{A.4})$$

4. Phasenübergang zweiter Ordnung

Mit den Gleichungen (2), (3) und (4) folgt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \beta}{\Delta \kappa_T}.$$

Das ist eine der beiden Ehrenfest-Gleichungen. Das Gorter-Modell vollzieht also einen Phasenübergang zweiter Ordnung „im Ehrenfest'schen Sinn“.

Lösung zu Aufgabe 4.1.6

Diese Ehrenfest-Gleichung enthält Wärmekapazitäten. Wir müssen uns also Gedanken über Entropien machen. S_D, S_F sind die Entropien für den Fall, dass bei (T_0, p_0) das *gesamte* Material nur aus Dampf bzw. Flüssigkeit besteht. Dabei gilt wie in Aufgabe (4.1.5):

$$T_0 = T_C(p=0); \quad p_0 = p_i(T_0).$$

Für die Umwandlungswärme, die notwendig ist, um das **gesamte** Material vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu versetzen, gilt:

$$\Delta Q = T_0(S_D - S_F).$$

- $T = T_0 + dT$

In diesem Fall gibt es nur Dampf und keine Flüssigkeit. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung kommt demnach nicht ins Spiel. Für die gegenüber S_D infinitesimal geänderte Entropie \widehat{S}_D gilt dann:

$$\widehat{S}_D - S_D = \left(\frac{\partial S_D}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S_D}{\partial p_i} \right)_T \left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right) dT.$$

Wir benutzen

$$\left(\frac{\partial S_D}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} C_p^{(D)}$$

und die Maxwell-Relation:

$$\left(\frac{\partial S_D}{\partial p_i} \right)_T = - \left(\frac{\partial V_D}{\partial T} \right)_p = - \frac{V_D}{T}.$$

Das letzte Gleichheitszeichen resultiert aus der Tatsache, dass der Dampf als ideales Gas aufgefasst wird:

$$\widehat{S}_D - S_D = \frac{1}{T} \left(C_p^{(D)} - V_D \left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right) \right) dT. \quad (\text{A.1})$$

Wir nutzen noch einmal aus, dass der Dampf ein ideales Gas darstellt:

$$Nk_B dT = d(p_i V_D)_0 = p_0 dV_D + V_0 dp_i.$$

Dies bedeutet

$$dp_i = \frac{1}{V_0} (Nk_B dT - p_0 dV_D) .$$

Oberhalb T_0 enthält das Gefäß nur Dampf ($V_D = V$), deswegen gilt:

$$dV_D = dV = -ad\pi = adp_i .$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass für die Berechnung von C_p konstanter äußerer Druck anzunehmen ist. Damit gilt:

$$\begin{aligned} dp_i &= \frac{1}{V_0} (Nk_B dT - ap_0 dp_i) \\ \implies dp_i &= \frac{Nk_B}{V_0 + ap_0} dT . \end{aligned}$$

Es gilt also:

$$\frac{dp_i}{dT} = \frac{Nk_B}{V_0 + ap_0} .$$

Das wird in (A.1) eingesetzt:

$$dS = \widehat{S}_D - S_D = \frac{1}{T} \left(C_p^{(D)} - \frac{Nk_B V_0}{V_0 + ap_0} \right) dT .$$

Dies bedeutet schlussendlich:

$$C_p^{(+)} = C_p^{(D)} - \frac{Nk_B V_0}{V_0 + ap_0} . \quad (\text{A.2})$$

2. $\boxed{T = T_0 - dT}$

Dieser Fall gestaltet sich etwas schwieriger, da nun auch Flüssigkeit vorhanden ist. Es sei \widehat{S}_D weiterhin der Anteil des Dampfes an der Entropie gemäß (A.1). Der Druck p_i ist nun allerdings durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung bestimmt:

$$dp_i = AdT ; A = \frac{S_D - S_F}{V_D - V_F}$$

(A.1) liefert damit für $dT \rightarrow -dT$:

$$\widehat{S}_D - S_D = -\frac{1}{T_0} (C_p^{(D)} - AV_0) dT .$$

Es sei nun dq der Bruchteil des gesamten Materials, der kondensiert ist. Das ergibt als Gesamtentropie:

$$S = S_D - \frac{1}{T_0} (C_p^{(D)} - AV_0) dT - dq(S_D - S_F) . \quad (\text{A.3})$$

$S_D - S_F$ kann durch die Umwandlungswärme ausgedrückt werden ($1/T_0 \Delta Q$). Aber was ist dq ? Die Bestimmung gelingt über die Volumenänderung dV_D , die man auf zwei verschiedenen Wegen finden kann:

(α) Ideale Gasgleichung, die nach Voraussetzung für T , V_D und p_i immer gilt (s. o.):

$$dV_D = \frac{1}{p_0} (Nk_B dT - V_0 dp_i) = \frac{dT}{p_0} (Nk_B - V_0 A) .$$

(β) Detaillierte Aufschlüsselung der Beiträge zu dV_D

$$dV_D = dV_1 + dV_2$$

dV_1 durch Kondensation:

$$dV_1 = dq(V_F - V_D) < 0 .$$

Dabei sind V_D und V_F die Volumina des gesamten Materials als Gas bzw. Flüssigkeit bei $p = 0, p_i = p_0, T = T_0$.

dV_2 resultiert aus der Änderung des Dampfdrucks und der Elastizität der Wände:

$$dV_2 = -ad\pi = adp_i = aAdT \quad (p = \text{const.})$$

Insgesamt gilt also:

$$\begin{aligned} dV_D &= dq(V_F - V_D) + aAdT \\ V_F - V_D &= \frac{1}{A} (S_F - S_D) = -\frac{\Delta Q}{AT_0} = -\frac{\Delta Q N k_B}{A p_0 V_0} . \end{aligned}$$

Damit gilt für dq :

$$dq = -\frac{A p_0 V_0}{\Delta Q N k_B} (dV_D - aAdT) .$$

Mit dV_D aus (α):

$$dq = \frac{AV_0}{\Delta Q N k_B} (A(ap_0 + V_0) - Nk_B) dT .$$

Dies benutzen wir in (A.3) zusammen mit $dS = S - S_D$:

$$dS = -\frac{dT}{T_0} \left(C_p^{(D)} - 2AV_0 + \frac{A^2 V_0}{Nk_B} (ap_0 + V_0) \right) .$$

Das bedeutet für die Wärmekapazität (Temperaturänderung: $-dT$)

$$C_p^{(-)} = C_p^{(D)} - 2AV_0 + \frac{A^2 V_0}{Nk_B} (ap_0 + V_0) . \quad (\text{A.4})$$

3. Phasenübergang

Wir diskutieren nun den Phasenübergang. Mit (A.2) und (A.4) finden wir den Sprung der Wärmekapazität am Umwandlungspunkt:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p^{(+)} - C_p^{(-)} = -\frac{Nk_B V_0}{V_0 + ap_0} + 2AV_0 - \frac{A^2 V_0}{Nk_B} (ap_0 + V_0) \\ &= -\frac{V_0}{Nk_B (V_0 + ap_0)} ((ap_0 + V_0)^2 A^2 + (Nk_B)^2 - 2ANk_B (ap_0 + V_0)) \\ &= -\frac{T_0}{p_0 (V_0 + ap_0)} (A(ap_0 + V_0) - Nk_B)^2 . \end{aligned}$$

In Aufgabe 4.1.5 wurde der Sprung im isobaren Ausdehnungskoeffizienten berechnet:

$$\Delta \beta = \beta^{(+)} - \beta^{(-)} = \frac{a}{V_0} \frac{Nk_B - A(V_0 + ap_0)}{V_0 + ap_0} .$$

Damit gilt

$$\frac{\Delta C_p}{\Delta \beta} = \frac{T_0 V_0}{p_0 a} (A(V_0 + ap_0) - Nk_B) .$$

Dies vergleichen wir mit dem Ergebnis für die Koexistenzkurve aus Aufgabe 4.1.5:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{A(V_0 + ap_0) - Nk_B}{ap_0} .$$

Daran erkennen wir die Gültigkeit der Ehrenfest-Gleichung (4.4):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{V_0 T_0} \frac{\Delta C_p}{\Delta \beta} .$$

Lösung zu Aufgabe 4.1.7

zu (1):

Erster Hauptsatz mit $U = U(T, m)$:

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU - B_0 dm \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_m dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T - B_0\right] dm.\end{aligned}$$

Daran liest man ab:

$$\begin{aligned}C_m &= \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_m = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_m \\ C_H &= \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_m + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T - B_0\right] \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H.\end{aligned}$$

Damit ist die erste Beziehung bewiesen:

$$C_H - C_m = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T - B_0\right] \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H.$$

zu (2):

Im ersten Hauptsatz,

$$TdS = dU - B_0 dm,$$

betrachten wir Entropie S und innere Energie U als Funktionen von T und m und benutzen die Integrabilitätsbedingungen für die totalen Differentiale dS und dU . Aus

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_m dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T - \frac{B_0}{T}\right] dm$$

folgt dann die Bedingung

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_m\right)\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T - \frac{B_0}{T}\right]\right)_m \\ &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T\right)_m \\ &\quad + \frac{B_0}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right)_m.\end{aligned}$$

Der Term auf der linken Seite und der zweite Summand auf der rechten Seite der Gleichung sind wegen der Integrabilitätsbedingung für U gleich. Es bleibt somit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_T = B_0 - T \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m .$$

Damit ist auch die zweite Behauptung bewiesen:

$$C_H - C_m = -T \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H .$$

zu (3):

Wir benutzen die Kettenregel

$$\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial m} \right)_H \cdot \left(\frac{\partial m}{\partial B_0} \right)_T = -1$$

und die Suszeptibilität:

$$\chi_T = \frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial B_0} \right)_T .$$

Das bedeutet

$$\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m = - \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \frac{\mu_0}{V \chi_T} .$$

Das wird in (2) eingesetzt und ergibt die dritte Variante:

$$C_H - C_m = \frac{\mu_0}{V} T \chi_T^{-1} \left[\left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \right]^2 .$$

zu (4):

Wir können alternativ obige Kettenregel auch wie folgt auflösen:

$$\left(\left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \right)^2 = \left(\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \right)^2 \cdot \left(\left(\frac{\partial m}{\partial B_0} \right)_T \right)^2 = \left(\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \right)^2 \frac{V^2}{\mu_0^2} \chi_T^2 .$$

Dies setzen wir in (3) ein und erhalten die vierte Version für die Differenz der Wärmekapazitäten:

$$C_H - C_m = \frac{V}{\mu_0} T \chi_T \left[\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \right]^2 .$$

Lösung zu Aufgabe 4.1.8

1. Es gilt die Zuordnung:

$$\begin{aligned} p &\iff B_0 = \mu_0 H, \\ V &\iff -m = -V M. \end{aligned}$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung (4.3):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q}{T_0 \Delta V}.$$

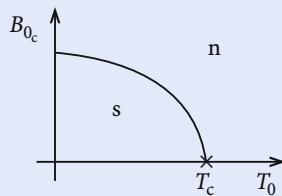


Abb. A.13

Dies bedeutet für den Supraleiter:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= T_0 \frac{dB_{0C}}{dT} (-\Delta m), \\ \Delta m &= V(M_n - M_s) \approx -V M_s = V H_C. \end{aligned}$$

Der letzte Schritt ist ein Ausdruck des Meißner-Ochsenfeld-Effekts:

$$\begin{aligned} \frac{dB_{0C}}{dT} &= \mu_0 \frac{dH_C}{dT} \\ \implies \Delta Q &= -T_0 V \mu_0 \left(H_C \frac{dH_C}{dT} \right)_{T=T_0}. \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} G(T, H) &= U - TS - \mu_0 VH M, \\ M_n \quad \text{sehr klein} &\implies G_n(T, H) \approx G_n(T, 0), \\ dG &= -S dT - \mu_0 V M dH. \end{aligned}$$

Meißner-Ochsenfeld-Effekt:

$$dG_s = -S_s dT + \mu_0 V H dH.$$

Wir interessieren uns für den isothermen Prozess:

$$\begin{aligned} (\mathrm{d}G_s)_T &= \mu_0 V H \mathrm{d}H \\ \implies G_s(T, H) &= G_s(T, 0) + \frac{1}{2} \mu_0 V H^2 . \end{aligned}$$

Phasengleichgewicht:

$$G_n(T, H_C) \stackrel{!}{=} G_s(T, H_C) \approx G_n(T, 0) .$$

Daraus erhalten wir die *Stabilisierungsenergie*:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_s(T, 0) - G_n(T, 0) \approx G_s(T, 0) - G_s(T, H_C) \\ \implies \Delta G &= -\frac{1}{2} \mu_0 V H_C^2(T) . \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned} S_n &= - \left(\frac{\partial}{\partial T} G_n(T, H) \right)_H \approx - \left(\frac{\partial}{\partial T} G_n(T, H=0) \right)_{H=0} , \\ S_s &= - \left(\frac{\partial}{\partial T} G_s(T, H) \right)_H = - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} G_s(T, 0) \\ \implies S_s - S_n &= - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \Delta G = \mu_0 V H_C(T) \frac{\mathrm{d}H_C(T)}{\mathrm{d}T} . \end{aligned}$$

Dies ist in Übereinstimmung mit Teil 1.! Wegen $(\mathrm{d}H_C / \mathrm{d}T) < 0$ ist:

$$S_n(T) > S_s(T) .$$

Der Supraleiter hat also den höheren Ordnungszustand. Wegen $H_C(T_c) = 0$ gilt am kritischen Punkt:

$$S_n(T_c) = S_s(T_c) .$$

4. Unabhängig von den Werten anderer Parameter gilt nach dem Dritten Hauptsatz:

$$S_s(T) \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 ; \quad S_n(T) \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} 0 .$$

Da andererseits

$$H_C(T) \xrightarrow[T \rightarrow 0]{} H_0 \neq 0$$

sein soll, muss nach Teil 3.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\mathrm{d}H_C}{\mathrm{d}T} = 0$$

erfüllt sein, was von unserem Ansatz für H_C in der Tat gewährleistet wird.

5.

$$\begin{aligned}
 C_s - C_n &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} (S_s - S_n) \right] \\
 &= \mu_0 V T \left[\left(\frac{dH_C}{dT} \right)^2 + H_C(T) \frac{d^2 H_C(T)}{dT^2} \right], \\
 \frac{dH_C}{dT} &= -2 H_0 (1 - \alpha) \frac{T}{T_c^2} - 4 \alpha H_0 \frac{T^3}{T_c^4} \\
 &= -2 H_0 \frac{T}{T_c^2} \left(1 - \alpha + 2 \alpha \frac{T^2}{T_c^2} \right), \\
 \left(\frac{dH_C}{dT} \right)^2 &= 4 H_0^2 \frac{T^2}{T_c^4} \left(1 - \alpha + 2 \alpha \frac{T^2}{T_c^2} \right)^2, \\
 \frac{d^2 H_C}{dT^2} &= -2 \frac{H_0}{T_c^2} \left(1 - \alpha + 6 \alpha \frac{T^2}{T_c^2} \right) \\
 \implies C_s - C_n &= \mu_0 V T 2 \frac{H_0^2}{T_c^2} \left[\alpha - 1 + 3 \frac{T^2}{T_c^2} (1 - \alpha)^2 + \right. \\
 &\quad \left. + 15 \alpha (1 - \alpha) \frac{T^4}{T_c^4} + 14 \alpha^2 \frac{T^6}{T_c^6} \right].
 \end{aligned}$$

Interessant ist der kritische Punkt $T = T_c$:

$$(C_s - C_n)_{T=T_c} = 4 \mu_0 V \frac{H_0^2}{T_c} (1 + \alpha)^2.$$

6. $\boxed{T < T_c}$

$$\begin{aligned}
 S_n(T) &\neq S_s(T) \\
 \implies &\text{Phasenübergang erster Ordnung.}
 \end{aligned}$$

 $\boxed{T = T_c}$

$$\begin{aligned}
 S_n(T_c) &= S_s(T_c), \\
 C_n(T_c) &\neq C_s(T_c) \quad (\text{endlicher Sprung}) \\
 \implies &\text{Phasenübergang zweiter Ordnung.}
 \end{aligned}$$

Abschnitt 4.2.4

Lösung zu Aufgabe 4.2.1

$$T = T_c(\epsilon + 1) .$$

$f(T)$ lässt sich als Funktion von ϵ wie folgt schreiben:

$$f(\epsilon) = a T_c(\epsilon + 1) \ln |T_c \epsilon| + b T_c^2 (\epsilon + 1)^2 .$$

Der kritische Exponent bestimmt sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned} \varphi &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |f(\epsilon)|}{\ln |\epsilon|} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |a T_c(\epsilon + 1) \ln |T_c \epsilon||}{\ln |\epsilon|} \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |a T_c \epsilon \ln |T_c \epsilon| + a T_c \ln |T_c \epsilon||}{\ln |\epsilon|} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |a T_c \ln |T_c \epsilon||}{\ln |\epsilon|} \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |a T_c| + \ln |\ln |T_c \epsilon||}{\ln |\epsilon|} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |\ln T_c + \ln |\epsilon||}{\ln |\epsilon|} \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |\ln |\epsilon||}{\ln |\epsilon|} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{|\ln |\epsilon||} \frac{1}{|\epsilon|}}{\frac{1}{|\epsilon|}} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{|\ln |\epsilon||} = 0 . \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 4.2.2

Phasenübergänge zweiter Ordnung nach der Ehrenfest-Klassifikation sind durch endliche Sprünge in den zweiten Ableitungen der freien Enthalpie oder freien Energie definiert:

$$\begin{aligned} f(\epsilon) &\xrightarrow[T \rightarrow T_c^{(\pm)}]{} A_{\pm} ; \quad A_+ \neq A_- \\ \implies \varphi &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |f(\epsilon)|}{\ln |\epsilon|} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |A_{\pm}|}{\ln |\epsilon|} = 0 . \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 4.2.3

1.

$$\begin{aligned} T &= T_c(\epsilon + 1) \implies f(\epsilon) = a T_c^{5/2} (\epsilon + 1)^{5/2} - b \\ \implies \varphi &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |f(\epsilon)|}{\ln |\epsilon|} = 0 . \end{aligned}$$

2.

$$f(\epsilon) = a T_c^2 (\epsilon + 1)^2 + \frac{C}{T_c} \frac{1}{\epsilon}$$

$$\implies \varphi = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln \left| \frac{C}{T_c \epsilon} \right|}{\ln |\epsilon|} = - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |\epsilon|}{\ln |\epsilon|} = -1 .$$

3.

$$f(\epsilon) = a \sqrt{T_c} \sqrt{|\epsilon|} + d$$

$$\implies \varphi = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |d|}{\ln |\epsilon|} = 0 .$$

Lösung zu Aufgabe 4.2.4

Wir benutzen Teil 3. aus Aufgabe Aufgabe 4.1.7:

$$\chi_T(C_H - C_m) = \mu_0 V T \beta_H^2; \quad \beta_H = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

$$\implies 1 - R = \mu_0 V T \beta_H^2 \chi_T^{-1} C_H^{-1} .$$

Kritisches Verhalten $T \rightarrow T_c^{(-)}$:

$$M \sim (-\epsilon)^\beta; \quad \beta_H^2 \sim (-\epsilon)^{2\beta-2}; \quad \chi_T^{-1} \sim (-\epsilon)^{\gamma'}; \quad C_H^{-1} \sim (-\epsilon)^{\alpha'}$$

$$\implies 1 - R \sim (-\epsilon)^{2\beta-2+\gamma'+\alpha'} .$$

Daran lesen wir ab:

1. $R \neq 1$:

Die voranstehende Gleichung ist nur erfüllbar, falls gilt:

$$2\beta - 2 + \gamma' + \alpha' = 0 \iff \alpha' + 2\beta + \gamma' = 2 .$$

2. $R = 1$:

Dann ist in der obigen Beziehung die linke Seite Null und kann deswegen nur durch

$$2\beta - 2 + \gamma' + \alpha' > 0 \iff \alpha' + 2\beta + \gamma' > 2$$

erfüllt werden.

Lösung zu Aufgabe 4.2.5

Skalenhypothese (4.37) hat (4.52) zur Folge. Dort setzen wir

$$\lambda = (\pm\epsilon)^{-(1/a_\epsilon)}$$

und erhalten mit H anstelle von $B_0 = \mu_0 H$:

$$M(\epsilon, H) = (\pm\epsilon)^{(1-a_B)/a_\epsilon} M(\pm 1, (\pm\epsilon)^{-(a_B/a_\epsilon)} H) .$$

Wir benutzen (4.50), (4.55) und (4.57):

$$\frac{1-a_B}{a_\epsilon} = \beta ; \quad \frac{a_B}{a_\epsilon} = \beta\delta .$$

Damit folgt unmittelbar die Behauptung:

$$\frac{M(\epsilon, H)}{(\pm\epsilon)^\beta} = M(\pm 1, (\pm\epsilon)^{-\beta\delta} H) .$$

Man misst die Magnetisierung M für eine Vielzahl von äußeren Feldern H als Funktion der Temperatur (bzw. ϵ). Trägt man dann

$$\frac{M(\epsilon, H)}{|\epsilon|^\beta} \quad \text{gegen} \quad \frac{H}{|\epsilon|^{\beta\delta}}$$

auf, so reduziert sich diese Vielzahl auf zwei Kurven, je eine für $T < T_c$ und $T > T_c$, falls die Skalenhypothese gültig ist.

Lösung zu Aufgabe 4.2.6

Wir benutzen:

$$(4.57): \quad \beta = \frac{1-a_B}{a_\epsilon} ,$$

$$(4.55): \quad \delta = \frac{a_B}{1-a_B} ,$$

$$(4.61): \quad \gamma = \gamma' = \frac{2a_B - 1}{a_\epsilon} ,$$

$$(4.64): \quad \alpha = \alpha' = \frac{2\alpha_\epsilon - 1}{a_\epsilon} .$$

1. $\gamma(\delta + 1) = (2 - \alpha)(\delta - 1)$ gilt genau dann, wenn

$$\frac{2a_B - 1}{a_\epsilon} \frac{1}{1 - a_B} \stackrel{!}{=} \frac{1}{a_\epsilon} \frac{2a_B - 1}{1 - a_B}$$

erfüllt ist. Das ist offensichtlich der Fall!

2. $\delta = (2 - \alpha + \gamma) / (2 - \alpha - \gamma)$

gilt, falls

$$\frac{a_B}{1 - a_B} \stackrel{!}{=} \frac{2 - \frac{2a_\epsilon - 1}{a_\epsilon} + \frac{2a_B - 1}{a_\epsilon}}{2 - \frac{2a_\epsilon - 1}{a_\epsilon} - \frac{2a_B - 1}{a_\epsilon}}$$

erfüllt ist:

$$\begin{aligned} \frac{a_B}{1 - a_B} &\stackrel{!}{=} \frac{2a_\epsilon - 2a_\epsilon + 1 + 2a_B - 1}{2a_\epsilon - 2a_\epsilon + 1 - 2a_B + 1} \\ \iff \quad \frac{a_B}{1 - a_B} &\stackrel{!}{=} \frac{2a_B}{2 - 2a_B} \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

Abschnitt 4.3.10

Lösung zu Aufgabe 4.3.1

Als Gl. (2.59) wurde in Bd. 4 des *Grundkurses* gezeigt (man rufe sich die Ableitung in Erinnerung):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p .$$

Dies bedeutet für das van der Waals-Gas:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = a \frac{n^2}{V^2} .$$

Nach Integration:

$$U(T, V) = f(T) - a \frac{n^2}{V} .$$

Die Wärmekapazität

$$c_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{df}{dt} .$$

ist damit wie beim idealen Gas vom Volumen unabhängig. Wir bestimmen hieraus die Entropie $S = S(T, V)$:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \frac{c_V(T)}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \\ &= \frac{c_V(T)}{T} dT + \frac{Nk_B}{V - nb} dV . \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt wurde die Maxwell-Relation der freien Energie F

$$dF = -SdT - pdV \implies \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V .$$

benutzt und im letzten Schritt die Zustandsgleichung. Damit gilt für die Entropie:

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T dT' \frac{c_V(T')}{T'} + Nk_B \ln \frac{V - nb}{V_0 - nb} .$$

Daraus berechnen wir die Umwandlungswärme:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= T(S_D - S_F) \\ &= Nk_B T \ln \frac{V_D - nb}{V_F - nb} \\ &= Nk_B T \int_{V_F}^{V_D} dV \frac{1}{V - nb} \\ &= \int_{V_F}^{V_D} dV \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) \\ &= p(V_D - V_F) - an^2 \left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_F} \right) \\ &= (V_D - V_F) \left(p + \frac{an^2}{V_D V_F} \right) . \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 4.3.2

1. Berechnung von \widehat{F}^*

Eigenzustände zu H^* :

$$|\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle \equiv |\sigma_1\rangle |\sigma_2\rangle \dots |\sigma_N\rangle \quad \text{mit} \quad \sigma_i = \pm \frac{1}{2}.$$

Eigenwerte:

$$H^* |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle = -2\mu_B B^* \left(\sum_i \sigma_i \right) |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle.$$

Mit der Lösung zu Aufgabe 2.3.9 findet man:

$$\begin{aligned} Z_N^* &= (Z_1^*)^N = \left(e^{\beta \mu_B B^*} + e^{-\beta \mu_B B^*} \right)^N \\ F_N^* &= -k_B T N \ln \left(e^{\beta \mu_B B^*} + e^{-\beta \mu_B B^*} \right). \end{aligned}$$

Wir benötigen noch

$$\langle H - H^* \rangle^* \equiv \left\langle - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 2\mu_B (B - B^*) \sum_i S_i^z \right\rangle^*,$$

also insbesondere $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle^*$ und $\langle S_i^z \rangle^*$.

Nun gilt:

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z$$

und

$$\langle \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N | S_i^+ S_j^- | \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N \rangle = \langle \sigma_i | S_i^+ | \sigma_i \rangle \langle \sigma_j | S_j^- | \sigma_j \rangle = 0$$

(Einzelspin-Zustände sind orthonormiert!). Es bleibt also:

$$\langle H - H^* \rangle^* = \left\langle - \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - 2\mu_B (B - B^*) \sum_i S_i^z \right\rangle^*.$$

Wir berechnen im Einzelnen:

$$\langle S_i^z \rangle^* = \frac{1}{Z_N^*} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \left\langle \sigma_1 \dots \sigma_N \left| e^{2\beta \mu_B B^* \sum_j S_j^z} S_i^z \right| \sigma_1 \dots \sigma_N \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Z_N^*} \left(\sum_{\sigma_1} \left\langle \sigma_1 \left| e^{2\beta \mu_B B^* S_1^z} \right| \sigma_1 \right\rangle \cdot \dots \right. \\
&\quad \left. \dots \cdot \sum_{\sigma_i} \left\langle \sigma_i \left| e^{2\beta \mu_B B^* S_i^z} S_i^z \right| \sigma_i \right\rangle \cdot \dots \right. \\
&\quad \left. \dots \cdot \sum_{\sigma_N} \left\langle \sigma_N \left| e^{2\beta \mu_B B^* S_N^z} \right| \sigma_N \right\rangle \right) \\
&= \frac{(Z_1^*)^{N-1}}{Z_N^*} \sum_{\sigma_i} \left\langle \sigma_i \left| e^{2\beta \mu_B B^* S_i^z} S_i^z \right| \sigma_i \right\rangle \\
&= \frac{1}{Z_1^*} \left(\frac{1}{2} e^{\beta \mu_B B^*} - \frac{1}{2} e^{-\beta \mu_B B^*} \right).
\end{aligned}$$

Somit haben wir:

$$\langle S_i^z \rangle^* = \frac{1}{2} \tanh(\beta \mu_B B^*).$$

$\langle S_i^z \rangle^*$ ist also unabhängig vom Gitterplatz i (Translationssymmetrie). Weiter berechnen wir

$$\begin{aligned}
\langle S_i^z S_j^z \rangle^* &= \frac{1}{Z_N^*} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \left\langle \sigma_1 \dots \sigma_N \left| e^{2\beta \mu_B B^* * \sum_m S_m^z} S_i^z S_j^z \right| \sigma_1 \dots \sigma_N \right\rangle \\
&= \frac{(Z_1^*)^{N-2}}{Z_N^*} \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \left\langle \sigma_i \left| \left\langle \sigma_j \left| e^{2\beta \mu_B B^* (S_i^z + S_j^z)} S_i^z S_j^z \right| \sigma_i \right\rangle \right| \sigma_j \right\rangle \\
&= \frac{1}{(Z_1^*)^2} \left(\sum_{\sigma_i} \left\langle \sigma_i \left| e^{2\beta \mu_B B^* S_i^z} S_i^z \right| \sigma_i \right\rangle \right) \\
&\quad \cdot \left(\sum_{\sigma_j} \left\langle \sigma_j \left| e^{2\beta \mu_B B^* S_j^z} S_j^z \right| \sigma_j \right\rangle \right) \\
&= \frac{1}{(Z_1^*)^2} \left(\frac{1}{2} e^{\beta \mu_B B^*} - \frac{1}{2} e^{-\beta \mu_B B^*} \right)^2.
\end{aligned}$$

Wir erhalten:

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle^* = \frac{1}{4} \tanh^2(\beta \mu_B B^*) = \langle S_i^z \rangle^* \langle S_j^z \rangle^*.$$

Damit ergibt sich als obere Schranke der freien Energie:

$$\widehat{F}^* = -k_B T N \ln(e^{\beta \mu_B B^*} + e^{-\beta \mu_B B^*})$$

$$\begin{aligned}
& -zNJ \left(\frac{1}{2} \tanh(\beta \mu_B B^*) \right)^2 \\
& - 2\mu_B N(B - B^*) \cdot \frac{1}{2} \tanh(\beta \mu_B B^*) .
\end{aligned}$$

2. „Optimales“ Molekularfeld $B_0^* \Leftrightarrow \widehat{F}^*$ minimal (B^* : Variationsparameter)

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial}{\partial B^*} \widehat{F}^* \\
&= -k_B T N \beta \mu_B \cdot \frac{e^{\beta \mu_B B^*} - e^{-\beta \mu_B B^*}}{e^{\beta \mu_B B^*} + e^{-\beta \mu_B B^*}} \\
&\quad - 2zNJ \left(\frac{1}{2} \tanh(\beta \mu_B B^*) \right) \frac{\partial}{\partial B^*} \left(\frac{1}{2} \tanh(\beta \mu_B B^*) \right) \\
&\quad - 2\mu_B N(B - B^*) \frac{\partial}{\partial B^*} \left(\frac{1}{2} \tanh(\beta \mu_B B^*) \right) \\
&\quad + 2\mu_B N \left(\frac{1}{2} \tanh(\beta \mu_B B^*) \right) .
\end{aligned}$$

Der erste und der letzte Term kompensieren einander, es bleibt:

$$0 = \frac{\partial}{\partial B^*} \left(\frac{1}{2} \tanh(\beta \mu_B B^*) \right) \left(-zNJ \tanh(\beta \mu_B B^*) - 2\mu_B N(B - B^*) \right)$$

\Rightarrow Selbstkonsistente Bestimmungsgleichung für das „optimale“ Molekularfeld:

$$\begin{aligned}
B_0^* &= \frac{zJ}{2\mu_B} \tanh(\beta \mu_B B_0^*) + B \\
&= \frac{zJ}{\mu_B} \langle S^z \rangle_0^* + B .
\end{aligned}$$

Man sieht: Der Mittelwert $(zJ)/(\mu_B) \langle S^z \rangle_0^*$ wirkt als „effektives Feld“, zusätzlich zum externen Feld B !

3. Phasenübergang

$$\begin{aligned}
& \text{Ferromagnetismus} \\
& \Leftrightarrow \\
& \text{spontane Magnetisierung, d. h. } M_s(T) \equiv 2\mu_B \langle S_i^z \rangle_0^* \neq 0 \text{ für } B = 0 \\
& \Leftrightarrow \\
& B_0^* \neq 0 \text{ für } B = 0 .
\end{aligned}$$

Auswertung der B_0^* -Bestimmungsgleichung aus b) für $B = 0$: Definiere Curie-Temperatur T_C

$$k_B T_C = \frac{zJ}{2},$$

damit:

$$\begin{aligned}\tanh(\beta \mu_B B_0^*) &= \tanh\left(\frac{2\beta \mu_B B_0^*}{zJ} \cdot \frac{zJ}{2}\right) \\ &= \tanh\left(x \cdot \frac{T_C}{T}\right)\end{aligned}$$

mit $x = (2\mu_B)/(zJ)B_0^*$.

$$\Rightarrow x = \tanh\left(x \cdot \frac{T_C}{T}\right).$$

$x = 0$ ist immer Lösung, aber wann existiert Lösung $x \neq 0$? Annahme: B_0^* und damit x wird klein für $T \rightarrow T_C$:

$$\begin{aligned}x &\stackrel{x \ll 1}{\approx} x \frac{T_C}{T} - \frac{1}{3}x^3 \left(\frac{T_C}{T}\right)^3 \\ \Leftrightarrow x^3 &= 3 \left(\frac{T}{T_C}\right)^3 x \left(\frac{T_C}{T} - 1\right) \\ &= 3 \left(\frac{T}{T_C}\right)^2 x \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \xrightarrow{T \approx T_C} 3x \left(1 - \frac{T}{T_C}\right).\end{aligned}$$

Zwei Fälle:

(i) $T > T_C$:

$$x^3 = -3x \left| \frac{T_C - T}{T_C} \right|$$

Nur $x = 0$ ist Lösung $\Rightarrow B_0^* = 0 \Rightarrow M_s(T) = 0$, Paramagnetismus

(ii) $T < T_C$:

$$x = 0 \text{ ist weiterhin Lösung, aber auch } x = \sqrt[3]{3 \frac{T_C - T}{T_C}}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow M_s(T) &\equiv 2\mu_B \langle S^z \rangle_0^* = 2\mu_B \frac{\mu_B}{zJ} B_0^* = \mu_B x \\ &= \mu_B \sqrt[3]{3 \frac{T_C - T}{T_C}} \neq 0, \text{Ferromagnetismus}.\end{aligned}$$

M_s : „Ordnungsparameter“ ($= 0$ in der paramagnetischen Phase, $\neq 0$ in der ferromagnetischen Phase)

Kritischer Exponent β : $M_s(T) \sim ((T_C - T)/(T_C))^\beta$, d.h. hier: $\beta = 1/2$, typisch für Molekularfeld-Theorien

$$T_C = (zJ)/(2k_B)$$

4. Curie-Weiß-Gesetz, Suszeptibilität

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial B} \langle S^z \rangle_0^* &= \frac{\partial}{\partial B_0^*} \left(\frac{1}{2} \tanh(\beta \mu_B B_0^*) \right) \frac{\partial B_0^*}{\partial B} \\ &= \left(\frac{1}{2} \beta \mu_B \right) \left(1 - \tanh^2(\beta \mu_B B_0^*) \right) \left(\frac{zJ}{\mu_B} \frac{\partial}{\partial B} \langle S^z \rangle_0^* + 1 \right) \end{aligned}$$

Für $T > T_C$, $B \rightarrow 0$ folgt:

$$B_0^* = 0 \Rightarrow \tanh^2(\dots) = 0 ,$$

also:

$$\frac{\partial}{\partial B} \langle S^z \rangle_0^* \Big|_{B=0} \cdot \left(1 - \frac{zJ}{2k_B T} \right) = \frac{\mu_B}{2k_B T}$$

Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} \chi(T) &= \frac{\partial}{\partial B} M(T, B) \Big|_{B=0} \\ &= 2\mu_B \frac{\partial}{\partial B} \langle S^z \rangle_0^* \Big|_{B=0} \\ &= \frac{\mu_B^2}{k_B} \cdot \frac{1}{T - T_C} \end{aligned}$$

Kritischer Exponent γ : $\chi(T) \sim ((T - T_C)/(T_C))^{-\gamma}$, d.h. hier: $\gamma = 1$; $\chi(T)$ divergiert für $T \rightarrow T_C$!

Lösung zu Aufgabe 4.3.3

1. Wir können vom Gesetz der korrespondierenden Zustände (1.19) Bd. 4 ausgehen:

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2} \right) (3\nu - 1) = 8t ,$$

Dabei gilt:

$$\pi = \frac{P}{P_c} ; \quad \nu = \frac{V}{V_c} ; \quad t = \frac{T}{T_c}$$

Man erinnere sich an die Ableitung dieses Gesetzes!

$$\begin{aligned} p_r &= \pi - 1 ; \quad V_r = \nu - 1 ; \quad \epsilon = t - 1 \\ \implies & [(1 + p_r) + 3(1 + V_r)^{-2}] [3(V_r + 1) - 1] = 8(1 + \epsilon) \\ \implies & [4 + 2V_r + V_r^2 + p_r(1 + 2V_r + V_r^2)] (3V_r + 2) \\ &= 8(1 + \epsilon)(1 + 2V_r + V_r^2) . \end{aligned}$$

Sortieren dieser Gleichung führt auf:

$$p_r(2 + 7V_r + 8V_r^2 + 3V_r^3) = -3V_r^3 + 8\epsilon(1 + 2V_r + V_r^2) .$$

2. Im kritischen Bereich werden alle drei Größen p_r , V_r und ϵ sehr klein. In erster Näherung können wir deshalb die Zustandsgleichung aus 1. linearisieren:

$$p_r \approx 4\epsilon .$$

In einem nächsten Näherungsschritt setzen wir dieses wieder in die Zustandsgleichung ein:

$$\begin{aligned} 4\epsilon(2 + 7V_r + 8V_r^2 + 3V_r^3) &= -3V_r^3 + 8\epsilon(1 + 2V_r + V_r^2) \\ \implies 0 &\approx V_r(3V_r^2 + 12\epsilon + 24V_r\epsilon + 12\epsilon V_r^2) \\ \implies 0 &\approx V_r(V_r^2 + 8V_r\epsilon + 4\epsilon) . \end{aligned}$$

Diese Gleichung hat die Lösungen:

$$V_r^{(0)} = 0 ; \quad V_r^{(\pm)} = -4\epsilon \pm 2\sqrt{-\epsilon} \sqrt{1 - 4\epsilon} .$$

$$T \xrightarrow{\rightarrow} T_c \iff \epsilon \xrightarrow{\rightarrow} 0 :$$

Nur $V_r = 0$ kann Lösung sein, da $V_r^{(\pm)}$ komplex sind.

$$T \xrightarrow{\leftarrow} T_c \iff \epsilon \xrightarrow{\leftarrow} 0 :$$

Wir wissen, dass die Lösung $V_r = 0$ instabil ist. Für das reduzierte Volumen des van der Waals-Gases gilt deshalb:

$$V_r^{(\pm)} = -4\epsilon \pm 2\sqrt{-\epsilon} \sqrt{1-4\epsilon} \sim \pm 2\sqrt{-\epsilon} .$$

3. β bestimmt das Verhalten des Ordnungsparameters (4.52) Bd. 4:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\rho}{2\rho_c} &= \frac{1}{2} \frac{\rho^- - \rho^+}{\rho_c} = \frac{V_c}{2} \frac{V^+ - V^-}{V_- V_+} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{V_c}{V_-} - \frac{V_c}{V_+} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{V_r^{(-)} + 1} - \frac{1}{V_r^{(+)} + 1} \right) \\ &\approx \frac{1}{2} [1 - V_r^{(-)} - (1 - V_r^{(+)})] = \frac{1}{2} (V_r^{(+)} - V_r^{(-)}) \\ &\implies \frac{\Delta\rho}{2\rho_c} \sim 2\sqrt{-\epsilon} \\ &\implies \beta = \frac{1}{2} ; \quad \text{kritische Amplitude } B = 2 . \end{aligned}$$

4. $T = T_c$ heißt $\epsilon = 0$. Dann lautet die Zustandsgleichung aus Teil 1.:

$$p_r = -3 V_r^3 (2 + 7 V_r + 8 V_r^2 + 3 V_r^3)^{-1} .$$

Entwicklung für kleine V_r :

$$p_r = -\frac{3}{2} V_r^3 \left(1 - \frac{7}{2} V_r + O(V_r^2) \right) .$$

5. Der kritische Exponent δ ist durch (4.28) definiert:

$$p_c^{(0)} = n \frac{RT_c}{V_c} = \frac{8}{3} p_c .$$

Dabei haben wir die Eigenschaft $(p_c V_c) / (nRT_c) = 3/8$ des van der Waals-Gases ausgenutzt (s. (1.17) in Bd. 4). Es ist also:

$$\frac{p - p_c}{p_c^{(0)}} = \frac{3}{8} \left(\frac{p}{p_c} - 1 \right) = \frac{3}{8} p_r .$$

Weiter gilt:

$$\begin{aligned}\frac{\rho}{\rho_C} - 1 &= \frac{V_c}{V} - 1 = \frac{1}{V_r + 1} - 1 = \frac{-V_r}{V_r + 1} \\ &= -V_r \left(1 - V_r + 0(V_r^2)\right).\end{aligned}$$

Auf der kritischen Isothermen gilt also, wenn wir Teil 4. ausnutzen und für $p \rightarrow p_c$ $V_r \rightarrow 0$ anwenden:

$$\frac{p - p_c}{p_c^{(0)}} \sim \frac{9}{16} \left| \frac{\rho}{\rho_C} - 1 \right|^3.$$

Der Vergleich mit (4.28) liefert:

$$\delta = 3; \quad D = \frac{9}{16}.$$

6. Kompressibilität:

$$\begin{aligned}\kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} V_c \left(\frac{\partial V_r}{\partial p} \right)_T, \\ dp_r &= d \left(\frac{p}{p_c} - 1 \right) = \frac{1}{p_c} dp, \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \frac{V_c}{p_c} \left(\frac{\partial V_r}{\partial p_r} \right)_T.\end{aligned}$$

Normierungsfaktor:

$$\kappa_{T_c}^{(0)} = \frac{1}{p_c^{(0)}} = \frac{V_c}{n R T_c} = \frac{3}{8 p_c}.$$

Im letzten Schritt haben wir wieder $(p_c V_c)/(n R T_c) = 3/8$ ausgenutzt:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_{T_c}^{(0)}} = -\frac{8}{3} \frac{1}{V_r + 1} \left(\frac{\partial V_r}{\partial p_r} \right)_T.$$

Nach Teil 1. gilt:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p_r}{\partial V_r} \right)_T &= \frac{-9 V_r^2 + 16 \epsilon (1 + V_r)}{2 + 7 V_r + 8 V_r^2 + 3 V_r^3} \\ &\quad - \frac{[-3 V_r^3 + 8 \epsilon (1 + 2 V_r + V_r^2)] (7 + 16 V_r + 9 V_r^2)}{(2 + 7 V_r + 8 V_r^2 + 3 V_r^3)^2}.\end{aligned}$$

a) $\boxed{T > T_c} \quad \rho = \rho_C, \text{ d.h. } V_r = 0$

$$\implies \left(\frac{\partial p_r}{\partial V_r} \right)_{V_r=0} = 8\epsilon - 14\epsilon = -6\epsilon \implies \frac{\kappa_T}{\kappa_{T_c}^{(0)}} = \frac{4}{9}\epsilon^{-1}.$$

Das gilt sogar überall auf der kritischen Isochoren ($V_r = 0$), nicht nur für $T > T_c$.

$$\implies \gamma = 1; \quad C = \frac{4}{9}.$$

b) $\boxed{T < T_c}$

Im kritischen Bereich gilt jetzt nach Teil 2.:

$$V_r^2 \approx -4\epsilon.$$

Dies bedeutet:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p_r}{\partial V_r} \right)_{\epsilon \rightarrow 0} &\approx \frac{1}{2}(36\epsilon + 16\epsilon) - \frac{1}{4}56\epsilon = 12\epsilon, \\ \frac{1}{V_r + 1} &\xrightarrow[\epsilon \rightarrow 0]{} 1. \end{aligned}$$

Es bleibt somit:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_{T_c}^{(0)}} \sim -\frac{8}{3} \frac{1}{12\epsilon} = \frac{2}{9}(-\epsilon)^{-1}.$$

Durch Vergleich mit (4.26) folgt:

$$\gamma' = 1; \quad C' = \frac{2}{9} = \frac{1}{2}C.$$

Lösung zu Aufgabe 4.3.4

Kettenregel

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= -1 \\ \iff (V\beta) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(-\frac{1}{V\kappa_T} \right) &= -1 \end{aligned}$$

$$\implies \beta = \kappa_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V .$$

Für das van der Waals-Gas gilt speziell:

$$\beta = \kappa_T \left(\frac{nR}{V - nb} \right) .$$

Der Klammerausdruck verhält sich analytisch für $T \rightarrow T_c$, sodass das kritische Verhalten von β dem der Kompressibilität κ_T entspricht.

Lösung zu Aufgabe 4.3.5

1. Nach (1.28) Bd. 4 lautet die Zustandsgleichung des Weiß'schen Ferromagneten:

$$M = M_0 L \left(m \frac{B_0 + \lambda \mu_0 M}{k_B T} \right),$$

$$\frac{m \lambda \mu_0 M}{k_B T} = \frac{M}{M_0} \frac{\frac{N}{V} m^2 \lambda \mu_0}{k_B T} = \widehat{M} \frac{3 k_B C \lambda}{k_B T} = \widehat{M} \frac{3 T_c}{T} .$$

Damit folgt unmittelbar:

$$\widehat{M} = L \left(b + \frac{3 \widehat{M}}{\epsilon + 1} \right) .$$

2. $L(x) = (1/3)x - (1/45)x^3 + O(x^5)$

$$B_0 = 0 \implies b = 0 ,$$

$$T \xrightarrow{\rightarrow} T_c \implies \widehat{M} \text{ sehr klein.}$$

Dann gilt:

$$\widehat{M} \approx \frac{\widehat{M}}{\epsilon + 1} - \frac{3}{5} \frac{\widehat{M}^3}{(\epsilon + 1)^3}$$

$$\implies \frac{\epsilon}{\epsilon + 1} \approx -\frac{3}{5} \frac{\widehat{M}^2}{(\epsilon + 1)^3} \implies \widehat{M}^2 \approx -\frac{5}{3} \epsilon (\epsilon + 1)^2 .$$

Da $(\epsilon + 1)^2 \rightarrow 1$ für $T \rightarrow T_c$ gilt, folgt:

$$\widehat{M} \sim \sqrt{\frac{5}{3}} (-\epsilon)^{1/2} .$$

Wie beim van der Waals-Gas ist somit:

$$\beta = \frac{1}{2}.$$

3. Kritische Isotherme: $T = T_c$; $B_0 \rightarrow 0$

$$\implies \epsilon = 0; \quad \widehat{M} \quad \text{und} \quad b \quad \text{sehr klein.}$$

Dies bedeutet:

$$\begin{aligned} \widehat{M} &\approx \frac{1}{3}b + \widehat{M} - \frac{1}{45}(b + 3\widehat{M})^3 \\ \implies 15b &\approx (b + 3\widehat{M})^3 \iff b + 3\widehat{M} \approx (15b)^{1/3} \\ \implies 3\widehat{M} &\approx (15b)^{1/3} - b \approx (15b)^{1/3}, \quad \text{da } b \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Dies ergibt

$$b \sim \frac{3}{5}\widehat{M}^3$$

und führt auf den kritischen Exponenten

$$\delta = 3.$$

4.

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{M_0 \mu_0 m}{k_B T} \left(\frac{\partial \widehat{M}}{\partial b} \right)_{T, b=0} = \frac{3}{\lambda(\epsilon+1)} \left(\frac{\partial \widehat{M}}{\partial b} \right)_{T, b=0}.$$

Im kritischen Bereich ist \widehat{M} sehr klein:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial b} \Big|_{b=0} &= \frac{\partial x}{\partial b} \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{15}x^2 \right) \Big|_{b=0} + \dots \\ \frac{\partial \widehat{M}}{\partial b} \Big|_{b=0} &= \left(1 + \frac{3}{\epsilon+1} \frac{\partial \widehat{M}}{\partial b} \Big|_{b=0} \right) \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{15} \frac{9\widehat{M}^2}{(\epsilon+1)^2} \right) + \dots \\ \implies \frac{\partial \widehat{M}}{\partial b} \Big|_{b=0} &\cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon+1} + \frac{9}{5} \frac{\widehat{M}^2}{(\epsilon+1)^3} \right) = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{9}{5} \frac{\widehat{M}^2}{(\epsilon+1)^2} \right). \end{aligned}$$

$T \rightarrow T_c$ bedeutet $\widehat{M} \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{\partial \widehat{M}}{\partial b} \right)_{T, b=0} \approx \frac{1}{3} \frac{1}{\frac{\epsilon}{\epsilon+1} + \frac{9}{5} \frac{\widehat{M}^2}{(\epsilon+1)}}.$$

a) $\underset{\rightarrow}{T} > T_c$:

Oberhalb T_c ist $\widehat{M} \equiv 0$, sodass mit $(\epsilon + 1) \xrightarrow[T \rightarrow T_c]{} 1$ folgt:

$$\left(\frac{\partial \widehat{M}}{\partial b} \right) \sim \frac{1}{3} \epsilon^{-1} .$$

Dies bedeutet für die Suszeptibilität:

$$\chi_T \sim \frac{1}{\lambda} \epsilon^{-1} \implies \gamma = 1 .$$

b) $\underset{\rightarrow}{T} < T_c$:

Nach Teil 2. haben wir nun $\widehat{M}^2 \sim 5/3(-\epsilon)$ einzusetzen:

$$\chi_T \sim \frac{1}{2\lambda} (-\epsilon)^{-1} \implies \gamma' = 1 .$$

Für die kritischen Amplituden ergibt sich wie beim van der Waals-Gas:

$$C' = \frac{1}{2} C .$$

Lösung zu Aufgabe 4.3.6

1. Die Zustandsgleichung findet man über die freie Energie:

$$\begin{aligned} B_0 &= \left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_T = B_0(T, m) \\ \implies B_0(T, m) &= \sum_{n=0}^{\infty} L_{2n}(T) \cdot 2n \cdot m^{2n-1} \\ &= 2L_2(T) \cdot m + 4L_4(T) \cdot m^3 + \dots \end{aligned}$$

2. Suszeptibilität:

$$\chi_T = \frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial B_0} \right)_T \iff \chi_T^{-1} = \frac{V}{\mu_0} \left(\frac{\partial B_0}{\partial m} \right)_T .$$

Volumen V : Parameter, keine thermodynamische Variable im Fall des magnetischen Systems.

Mit Teil 1. lässt sich die inverse Suszeptibilität entwickeln:

$$\begin{aligned}\chi_T^{-1}(T, m) &= \frac{V}{\mu_0} \sum_{n=0}^{\infty} L_{2n}(T) \cdot 2n(2n-1) \cdot m^{2n-2} \\ &= \frac{V}{\mu_0} (2L_2(T) + 12L_4(T) \cdot m^2 + \dots)\end{aligned}$$

Für Temperaturen oberhalb T_C ist $m = 0$. Es bleibt dann:

$$\begin{aligned}\chi_T^{-1}(T, 0) &= \frac{2V}{\mu_0} L_2(T) \\ &= \frac{2V}{\mu_0} (l_{20} + l_{21}(T - T_C) + l_{22}(T - T_C)^2 + \dots)\end{aligned}$$

Dies bedeutet im kritischen Bereich:

$$\chi_T^{-1}(T \rightarrow T_C, 0) \approx \frac{2V}{\mu_0} (l_{20} + l_{21}(T - T_C)) \quad (1)$$

Bei T_C sollte χ_T^{-1} eine Nullstelle haben, was nur bei $l_{20} = 0$ der Fall sein kann.

3. Wir berechnen zunächst β . Für $B_0 = 0$ und in der Nähe von $T_C (T < T_C)$ ist m sehr klein, aber von null verschieden. Wir dividieren deshalb die Zustandsgleichung aus 1. durch $2m$:

$$\begin{aligned}0 &= L_2(T) + 2L_4(T) \cdot m^2 + \dots \\ &= (l_{21}(T - T_C) + \mathcal{O}((T - T_C)^2)) \\ &\quad + 2m^2 (l_{40} + l_{41}(T - T_C) + \mathcal{O}((T - T_C)^2))\end{aligned}$$

$T < T_C :$

$$m^2 = \frac{l_{21}}{2l_{40}}(T_C - T) \Rightarrow m = \sqrt{\frac{l_{21}}{2l_{40}}}(T_C - T)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Damit gilt für den kritischen Exponenten des Ordnungsparameters:

$$\boxed{\beta = \frac{1}{2}}.$$

Wir diskutieren nun die kritischen Exponenten γ, γ' der Suszeptibilität:

$$\chi_T^{-1}(T, m) = \frac{V}{\mu_0} (2L_2(T) + 12L_4(T)m^2 + \dots) \quad (3)$$

$$T > T_C :$$

Bedeutet $m = 0$, falls $B_0 = 0$. Damit folgt nach 2.:

$$\chi_T^{-1}(T, 0) \approx \frac{2V}{\mu_0} l_{21}(T - T_C) . \quad (4)$$

Daran liest man ab:

$$\boxed{\gamma = 1} .$$

$$T < T_C :$$

Nun ist $m \neq 0$, wird aber für $T \rightarrow T_C$ beliebig klein (s. (2)):

$$\begin{aligned} \frac{\mu_0}{V} \chi_T^{-1}(T, m) &= 2l_{21}(T - T_C) + \dots \\ &\quad + 12m^2(l_{40} + l_{41}(T - T_C) + \dots) \\ &\approx 2l_{21}(T - T_C) + \dots + 6l_{21}(T_C - T) + \dots \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt haben wir das Ergebnis (2) für die Magnetisierung ausgenutzt. Es bleibt also:

$$\chi_T^{-1}(T, m) = \frac{4V}{\mu_0} l_{21}(T_C - T) . \quad (5)$$

Es folgt für den kritischen Exponenten:

$$\boxed{\gamma' = 1} .$$

Man beachte den doppelt so großen Vorfaktor in (5) verglichen mit (4)!

Wir diskutieren zum Schluss die kritische Isotherme und benutzen dazu die Zustandsgleichung für $T = T_C$. Aus der Summe für die L_n -Koeffizienten tragen dann nur die $j = 0$ -Terme bei, wobei zusätzlich $l_{20} = 0$ ist:

$$B_0(T_C, m) = 4l_{40} \cdot m^3 + \dots \quad (6)$$

Damit bleibt:

$$\boxed{\delta = 3} .$$

Gleichung (6) macht klar, dass für einen Ferro-, Paramagneten $l_{40} > 0$ sein muss!

Lösung zu Aufgabe 4.3.7

Relativ einfach ist der Fall:

$$T > T_C,$$

weil dann die Magnetisierung bei abgeschaltetem Feld $B_0 = 0$ verschwindet und damit

$$C_m = C_H$$

gilt. Es folgt

$$\begin{aligned} C_{m=0} &= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{m=0} \\ &= -T \frac{d^2 L_0}{dT^2} \\ &= -T (2l_{02} + 6l_{03}(T - T_C) + \mathcal{O}((T - T_C)^2)) . \end{aligned}$$

Dies bedeutet

$$C_H^{(+)} = C_m^{(+)} \rightarrow -2T_C l_{02} . \quad (1)$$

Das ergibt den kritischen Exponenten:

$$\boxed{\alpha = 0} .$$

Etwas komplizierter ist der Fall

$$T < T_C,$$

da nun $m \neq 0$. Aus der Zustandsgleichung (Aufgabe 4.3.6) folgt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m &= 2L'_2 \cdot m + 4L'_4 \cdot m^3 + \dots \\ &= 2m \cdot (l_{21} + 2l_{22}(T - T_C) + \dots) + 4m^3 \cdot (l_{41} + 2l_{42}(T - T_C) + \dots) + \dots \end{aligned}$$

Für $T \rightarrow T_C$ und damit $m \rightarrow 0$ gilt demzufolge:

$$\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \rightarrow 2ml_{21} .$$

In Aufgabe 4.3.6 hatten wir für die Suszeptibilität gefunden:

$$\chi_T \approx \frac{\mu_0}{4V} l_{21}^{-1} \frac{1}{T_C - T} .$$

Die beiden letzten Gleichungen setzen wir in die in Aufgabe 4.1.7 abgeleitete Beziehung für die Differenz der beiden Wärmekapazitäten,

$$C_H - C_m = \frac{V}{\mu_0} T \chi_T \left[\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \right]^2 ,$$

ein. Es bleibt dann für den kritischen Bereich:

$$C_H - C_m = T_C \frac{l_{21}^2}{l_{40}} (1 + \mathcal{O}(T_C - T)) .$$

Wir brauchen nun noch C_m mit m^2 aus Aufgabe 4.3.6

$$\begin{aligned} C_m &= -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} (L_0 + L_2 \cdot m^2 + \dots) \Big|_m \\ &= -T (L_0'' + L_2'' \cdot m^2 + \dots) \\ &= -T \left(2l_{02} + 6l_{03} (T - T_C) + \dots + 2l_{22} \frac{l_{21}}{2l_{40}} (T_C - T) + \dots \right) \\ &\rightarrow -2T_C l_{02} + \mathcal{O}(T_C - T) . \end{aligned}$$

Im dritten Schritt haben wir das Ergebnis $m^2 = \frac{l_{21}}{2l_{40}} (T_C - T)$ aus Aufgabe 4.3.6 eingesetzt. Damit haben wir:

$$C_H^{(-)} \approx T_C \left(-2l_{02} + \frac{l_{21}^2}{l_{40}} + \mathcal{O}(T_C - T) \right) . \quad (2)$$

Für $l_{02} \neq 0$ gilt damit für den kritischen Exponenten der Wärmekapazität:

$$\boxed{\alpha' = 0}$$

Aus (1) und (2) folgt schließlich:

$$\Delta C_H = C_H^{(+)} - C_H^{(-)} = -\frac{l_{21}^2}{l_{40}} T_C .$$

Falls $l_{21} \neq 0$ ist, macht die Wärmekapazität also einen endlichen Sprung wie bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung „im Ehrenfest'schen Sinn“. Man beachte aber:

$$\Delta C_m = C_m^{(+)} - C_m^{(-)} = 0 .$$

Lösung zu Aufgabe 4.3.8

Zustandsgleichung:

$$B_0(M, T) = \sum_{n=1}^{\infty} 2n \cdot L_{2n}(T) \cdot m^{2n-1}. \quad (\text{A.5})$$

Suszeptibilität:

$$\chi_T^{-1}(T, m) = \frac{V}{\mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} 2n(2n-1)L_{2n}(T)m^{2n-2}. \quad (\text{A.6})$$

Dabei gilt für die Koeffizienten

$$L_{2n}(T) = \sum_{m=0}^{\infty} l_{nm}(T - T_C)^m. \quad (\text{A.7})$$

Zusätzlich soll angenommen werden:

$$l_{20} = 0, \quad l_{40} = 0, \quad l_{60} \geq 0. \quad (\text{A.8})$$

Kritische Exponenten:

1. Ordnungsparameter (β):

Wir untersuchen:

$$B_0 = 0; \quad T \rightarrow T_C^{(-)}. \quad (\text{A.9})$$

Wir dividieren die Zustandsgleichung für $B_0 = 0$ durch $2m$:

$$\begin{aligned} 0 &= (l_{21}(T - T_C) + \dots) + 2m^2(l_{41}(T - T_C) + \dots) \\ &\quad + 3m^4(l_{60} + l_{61}(T - T_C) + \dots) + \dots \\ \implies 0 &\approx (T - T_C)(l_{21} + \dots) + 3m^4l_{60} + \dots \\ \implies m &\approx (T_C - T)^{1/4} \left(\frac{l_{21}}{3l_{60}} \right)^{1/4}. \end{aligned}$$

Das ergibt für den kritischen Exponenten des Ordnungsparameters:

$$\boxed{\beta = \frac{1}{4}}. \quad (\text{A.10})$$

2. Suszeptibilität (γ, γ') :

Wir untersuchen:

$$B_0 = 0 ; T \rightarrow T_C^{(\pm)} . \quad (\text{A.11})$$

Dann besagt obige Entwicklung der Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_0}{V} \chi_T^{-1}(T, m) &= 2(l_{21}(T - T_C) + \dots) + 12 \cdot m^2(l_{41}(T - T_C) + \dots) \\ &\quad + 30 \cdot m^4(l_{60} + l_{61}(T - T_C) + \dots) + \dots \end{aligned}$$

$T \rightarrow T_C^{(+)}$

$$m = 0 \implies \chi_T^{-1} = 2 \frac{V}{\mu_0} (l_{21}(T - T_C) + \dots) . \quad (\text{A.12})$$

Dies bedeutet

$$\boxed{\gamma = 1} . \quad (\text{A.13})$$

$T \rightarrow T_C^{(-)}$

Jetzt ist $m \neq 0$. Wir benutzen für m^2 das Ergebnis aus Aufgabe 4.3.6, wobei wegen $l_{40} = 0$ nun $m^4 \approx \frac{l_{21}}{3l_{60}}(T_C - T)$ gelten muss:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_0}{V} \chi_T^{-1}(T, m) &= 2(l_{21}(T - T_C) + \dots) + 12 \left(\frac{l_{21}}{3l_{60}} \right)^{1/2} (-l_{41}(T_C - T)^{3/2} + \dots) \\ &\quad + 10 \frac{l_{21}}{l_{60}} (T_C - T)(l_{60} + l_{61}(T - T_C) + \dots) + \dots \\ &\approx 8l_{21}(T_C - T) . \end{aligned}$$

Damit gilt für den kritischen Exponenten:

$$\boxed{\gamma' = 1} . \quad (\text{A.14})$$

3. Kritische Isotherme (δ)

Auf der kritischen Isotherme sind wegen $l_{20} = l_{40} = 0$ auch $L_2(T_C) = L_4(T_C) = 0$. Es gilt somit:

$$B_0(T_C, m) = 6L_6(T_C) \cdot m^5 + \dots = 6l_{60} \cdot m^5 + \dots \quad (\text{A.15})$$

Man findet also:

$$\boxed{\delta = 5} . \quad (\text{A.16})$$

4. Wärmekapazität (α, α')

Wir benutzen die Definition

$$C_m = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_m \quad (\text{A.17})$$

und die in Aufgabe 4.1.7 abgeleitete Beziehung

$$C_H = C_m + \frac{\nu}{\mu_0} T \chi_T \left(\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \right)^2 . \quad (\text{A.18})$$

$$\boxed{T \rightarrow T_C^{(+)}}$$

$B_0 = 0$ hat $m = 0$ zur Folge und damit

$$\begin{aligned} C_{H=0} &= C_{m=0} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{m=0} = T \frac{d^2 L_0(T)}{dT^2} \\ &= -T(2l_{02} + 6l_{03}(T - T_C) + \dots) . \end{aligned}$$

Falls $l_{02} \neq 0$, bedeutet dieses:

$$\boxed{\alpha = 0} . \quad (\text{A.19})$$

$$\boxed{T \rightarrow T_C^{(-)}}$$

Nun gilt wegen $m \neq 0$:

$$\begin{aligned} C_m &= -T \left(\left(\frac{d^2 L_0}{dT^2} \right)_{T \rightarrow T_C} + \left(m^2 \frac{d^2 L_2}{dT^2} \right)_{T \rightarrow T_C} + \dots \right) \\ &= -T_C (2l_{02} + 6l_{03}(T - T_C) + 2l_{22} \cdot m^2 + \dots) . \end{aligned}$$

Wegen $m^2 \propto (T - T_C)^{1/2}$ bleibt also

$$C_m \approx -2l_{02} T_C . \quad (\text{A.20})$$

C_m ist demnach unkritisch. Wir brauchen noch:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m &= 2m \cdot \frac{dL_2}{dT} + 4m^3 \cdot \frac{dL_4}{dT} + \dots \\ &= 2m \left(l_{21} + 2l_{22}(T - T_C) + \dots + 2m^2 (l_{41} + 2l_{42}(T - T_C) + \dots) \right) . \end{aligned}$$

Damit folgt mit den obigen Resultaten für die Suszeptibilität und die Magnetisierung:

$$\begin{aligned} T_C \cdot \chi_T \cdot \left(\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_m \right)^2 &= \frac{\mu_0}{V} \frac{T_C}{8l_{21}} \frac{1}{T_C - T} 4l_{21}^2 \left(\frac{l_{21}}{3l_{60}} (T_C - T) \right)^{1/2} \\ &= \frac{\mu_0}{V} \frac{T_C l_{21}}{2} \left(\frac{l_{21}}{3l_{60}} \right)^{1/2} (T_C - T)^{-1/2} . \end{aligned}$$

Daran liest man ab:

$$\boxed{\alpha' = \frac{1}{2}} . \quad (\text{A.21})$$

Es gilt nun aber die thermodynamisch exakte Ungleichung:

$$\gamma(\delta + 1) \geq (2 - \alpha)(\delta - 1) . \quad (\text{A.22})$$

Das würde hier

$$1(5 + 1) = 6 \geq (2 - 0)4 = 8 \quad (\text{A.23})$$

erfordern. Die Wahl $l_{20} = 0$, $l_{40} = 0$, $l_{60} > 0$ führt also zum Widerspruch, ist aus thermodynamischen Gründen deshalb nicht zulässig. Man beachte aber, dass fast alle anderen bekannten, thermodynamisch exakten Ungleichungen erfüllt sind, wie z. B. (4.34) bis (4.36).

Lösung zu Aufgabe 4.3.9

$$\begin{aligned}
g(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \int d^3 q S(\mathbf{q}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\
&= -\frac{1}{Vc_2} \int d^3 q \frac{1}{\xi^{-2} + q^2} e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\
&= -\frac{2\pi}{Vc_2} \int_0^\infty dq q^2 \frac{1}{\xi^{-2} + q^2} \int_{-1}^{+1} dx e^{iqr x} \\
&= -\frac{2\pi}{Vc_2} \frac{1}{ir} \int_0^\infty dq \frac{q}{\xi^{-2} + q^2} (e^{iqr} - e^{-iqr}) \\
&= \frac{2\pi i}{Vc_2} \frac{1}{r} \left[\int_0^\infty dq \frac{q}{\xi^{-2} + q^2} e^{iqr} - \int_0^\infty dq' \frac{q'}{\xi^{-2} + q'^2} e^{iq'r} \right] \\
&= \frac{\pi i}{Vc_2} \frac{1}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \left(\frac{1}{q + \frac{i}{\xi}} + \frac{1}{q - \frac{i}{\xi}} \right) e^{iqr} \\
&= \frac{\pi i}{Vc_2} \frac{1}{r} \int dq \left(\frac{1}{q + \frac{i}{\xi}} + \frac{1}{q - \frac{i}{\xi}} \right) e^{iqr}.
\end{aligned}$$

Der Integrationsweg bestehe aus der reellen Achse und dem in der oberen komplexen Halbebene im Unendlichen geschlossenen Halbkreis. Auf dem Halbkreis liefert der Integrand keinen Beitrag. Nur der zweite Summand besitzt dann einen Pol in dem umlaufenden Gebiet bei $q = i/\xi$ mit dem Residuum $\exp(-r/\xi)$, sodass mit dem Residuumsatz schließlich folgt:

$$g(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi^2}{Vc_2} \frac{\exp(-\frac{r}{\xi})}{r}$$

Abschnitt 4.4.8

Lösung zu Aufgabe 4.4.1

1.

$$\begin{aligned}
Z_N(T, B_0) &= \text{Sp}(\exp(-\beta H)) \\
&= \text{Sp}(1) - \beta \text{Sp}(H) + \frac{1}{2} \beta^2 \text{Sp}(H^2) - \frac{1}{3!} \beta^3 \text{Sp}(H^3) + \dots
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} (-\beta)^l \text{Sp}(H^l) \\
&= \text{Sp}(\mathbb{1}) \left[1 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^l}{l!} m_l \right].
\end{aligned}$$

Jeder Spin hat zwei Einstellmöglichkeiten $S_i = \pm 1$. Das ergibt insgesamt 2^N Spin-konfigurationen. Also:

$$\text{Sp}(\mathbb{1}) = 2^N.$$

2.

$$\begin{aligned}
C_{B_0} &= -T \left(\frac{\partial^2 F_N(T, B_0)}{\partial T^2} \right)_{B_0} \\
&= -T \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} (-k_B T \ln Z_N(T, B_0)) \right)_{B_0} \\
&= k_B \beta^2 \left(\left(\beta \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + 2 \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \left(\frac{1}{\beta} \ln Z_N(T, B_0) \right) \right)_{B_0} \\
&= k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_N(T, B_0) \right)_{B_0} \\
&= k_B \beta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\frac{\partial}{\partial \beta} Z_N(T, B_0)}{Z_N(T, B_0)} \right)_{B_0} \\
&= k_B \beta^2 \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z_N^2} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2 \right) \\
&= k_B \beta^2 \left(\frac{\text{Sp}(\mathbb{1})}{Z_N} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l(l-1)}{l!} (-\beta)^{l-2} m_l - \left(\frac{\text{Sp}(\mathbb{1})}{Z_N} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l}{l!} (-\beta)^{l-1} m_l \right)^2 \right) \\
&= k_B \beta^2 \left(\frac{2}{2!} m_2 - m_1^2 + \mathcal{O}(\beta) \right) \\
&= \frac{1}{k_B T^2} (m_2 - m_1^2) + \dots.
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir uns auf den niedrigsten Term in $1/T$ beschränkt ($\text{Sp} \mathbb{1}/Z_N = 1 + \mathcal{O}(\beta)$). Man beachte, dass die Momente temperaturunabhängig sind. Dieses Ergebnis für das Hochtemperaturverhalten der Wärmekapazität gilt im übrigen für alle(!) magnetischen Systeme, nicht nur für Ising-Spins.

Lösung zu Aufgabe 4.4.2

Nach (4.16) gilt:

$$\chi_T = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \mu^2 \sum_{ij} \langle (S_i - \langle S_i \rangle)(S_j - \langle S_j \rangle) \rangle$$

oder:

$$\chi_T = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \left(\mu^2 \sum_{ij} \langle S_i S_j \rangle - \langle \hat{m} \rangle^2 \right).$$

1. Die Spinkette zeigt keine spontane Magnetisierung. Bei ausgeschaltetem äußerem Feld ist deshalb $\langle \hat{m} \rangle \equiv 0$. Nach (4.186) gilt für die Spinkorrelation in der eindimensionalen Kette:

$$\langle S_i S_j \rangle = \nu^{|i-j|}.$$

Man macht sich nun leicht klar, dass es N Terme in der Doppelsumme mit $|i-j|=0$ und dem Beitrag $\nu^0 = 1$ gibt; $2(N-1)$ Terme mit $|i-j|=1$ und ν^1 ; $2(N-2)$ Terme mit $|i-j|=2$ und ν^2 , ..., und schließlich 2 Terme mit $|i-j|=N-1$ und dem Beitrag ν^{N-1} . Das lässt sich zusammenfassen zu

$$\chi_T(T, B_0) = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \mu^2 \left(N + 2 \sum_{k=1}^{N-1} (N-k) \nu^k \right).$$

Man berechnet:

$$\begin{aligned} 2 \sum_{k=1}^{N-1} N \nu^k &= 2N \frac{1-\nu^N}{1-\nu} - 2N \\ -2 \sum_{k=1}^{N-1} k \nu^k &= -2 \sum_{k=0}^{N-1} k \nu^k = -2\nu \frac{d}{d\nu} \frac{1-\nu^N}{1-\nu} \\ &= -2\nu \frac{(1-\nu)(-N\nu^{N-1}) + (1-\nu^N)}{(1-\nu)^2} \\ &\sim 2 \sum_{k=1}^{N-1} (N-k) \nu^k = 2N \frac{\nu}{1-\nu} - 2\nu \frac{1-\nu^N}{(1-\nu)^2}. \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\chi_T(T, B_0 = 0) = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \mu^2 \left(N \left(1 + \frac{2\nu}{1-\nu} \right) - 2\nu \frac{1-\nu^N}{(1-\nu)^2} \right).$$

2. Für $N \rightarrow \infty$ lässt sich der Ausdruck für die Suszeptibilität vereinfachen:

$$\begin{aligned}\frac{1}{N} \chi_T(T, B_0 = 0) &= \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \mu^2 \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \\ &= \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \mu^2 \frac{1 + \tanh(\beta J)}{1 - \tanh(\beta J)} \\ &= \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \mu^2 \frac{e^{\beta J} + e^{-\beta J} + e^{\beta J} - e^{-\beta J}}{e^{\beta J} + e^{-\beta J} - e^{\beta J} + e^{-\beta J}} \\ &= \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{V} \mu^2 e^{2\beta J}.\end{aligned}$$

Obwohl *auf den ersten Blick* deutlich von dem Ergebnis (4.201) für den Ising-Ring verschieden, ergibt sich dennoch derselbe qualitative Temperaturverlauf. Für hohe Temperaturen wird offensichtlich das *Curie-Gesetz* (4.137) erfüllt. Für $T \rightarrow 0$ divergiert χ_T .

Lösung zu Aufgabe 4.4.3

1. Die Zustandssumme

$$Z_N(T) = \sum_{S_1} \sum_{S_2} \cdots \sum_{S_N} \exp \left(\sum_{i=1}^{N-1} \beta J_i S_i S_{i+1} \right)$$

haben wir bereits mit (4.183) berechnet:

$$Z_N(T) = 2^N \prod_{i=1}^{N-1} \cosh \beta J_i.$$

Vier-Spin-Korrelationsfunktion $i \neq j$:

$$\begin{aligned}\langle S_i S_{i+1} S_j S_{j+1} \rangle &= \frac{1}{Z_N} \sum_{S_1} \sum_{S_2} \cdots \sum_{S_N} S_i S_{i+1} S_j S_{j+1} \exp \left(\sum_{i=1}^{N-1} \beta J_i S_i S_{i+1} \right) \\ &= \frac{1}{\beta^2 Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial J_i \partial J_j} \\ &= \frac{\cosh \beta J_1 \cdots \sinh \beta J_i \cdots \sinh \beta J_j \cdots \cosh \beta J_{N-1}}{\cosh \beta J_1 \cdots \cosh \beta J_{N-1}} \\ &= \tanh \beta J_i \tanh \beta J_j.\end{aligned}$$

Für $i = j$ ist die Vier-Spin-Korrelation gleich 1. Setzen wir nun noch $J_i = J \quad \forall i$, so bleibt:

$$\langle S_i S_{i+1} S_j S_{j+1} \rangle = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ \tanh^2 \beta J & \text{falls } i \neq j \end{cases}$$

2. Wir übernehmen aus Lösung 4.4.1:

$$\begin{aligned} C_{B_0} &= k_B \beta^2 \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z_N^2} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2 \right) \\ &= k_B \beta^2 (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) . \end{aligned}$$

Mit

$$\langle H^2 \rangle = J^2 \sum_{ij} \langle S_i S_{i+1} S_j S_{j+1} \rangle$$

folgt:

$$\begin{aligned} C_{B_0=0} &= k_B \beta^2 J^2 \sum_{i,j=1}^{N-1} (\langle S_i S_{i+1} S_j S_{j+1} \rangle - \langle S_i S_{i+1} \rangle \langle S_j S_{j+1} \rangle) \\ &= k_B \beta^2 J^2 \sum_{i,j=1}^{N-1} (\delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \tanh^2 \beta J - \tanh^2 \beta J) \\ &= k_B \beta^2 J^2 \sum_{i,j=1}^{N-1} \delta_{ij} (1 - \tanh^2 \beta J) \\ C_{B_0=0} &= (N-1) k_B \beta^2 J^2 \frac{1}{\cosh^2 \beta J} . \end{aligned}$$

Man vergleiche das Ergebnis mit (4.200).

Lösung zu Aufgabe 4.4.4

1. Die offene, lineare Kette besitzt keine geschlossenen Polygone aus Wechselwirkungslinien. Es gilt deshalb

$$g_0 = 1 ; \quad g_l = 0 \quad \forall l \neq 0 ; \quad p = N - 1$$

und damit

$$Z_N(T) = 2^N \cosh^{N-1}(\beta J) .$$

Das entspricht (4.184)

2. Für den Ring gilt:

$$g_0 = g_N = 1 ; \quad g_l = 0 \quad \forall l \neq 0, N ; \quad p = N .$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} Z_N(T) &= 2^N \cosh^N(\beta J) (1 + \nu^N) \\ &= 2^N \cosh^N(\beta J) (1 + \tanh^N(\beta J)) \\ &\xrightarrow{N \gg 1} 2^N \cosh^N(\beta J) . \end{aligned}$$

Das entspricht (4.196).

Die beiden Ergebnisse für die Zustandssumme des 1d-Ising-Modells stimmen also nur im thermodynamischen Limes überein. Dann spielen nämlich die speziellen Randbedingungen des Ringes keine Rolle.

Lösung zu Aufgabe 4.4.5

1. Es gilt auch jetzt (Begründung wie zu (4.204)):

$$\exp(\beta JS_i S_j) = \cosh(\beta J) (1 + \nu(S_i S_j)) .$$

Damit folgt analog zu (4.205)

$$\begin{aligned} \langle S_m S_n \rangle &= \frac{1}{Z_N} \sum_{\{S_i\}} S_m S_n \prod_{(i,j)} \exp(\beta JS_i S_j) \\ &= \frac{1}{Z_N} \cosh^p(\beta J) \sum_{\{S_i\}} \left[S_m S_n + \nu S_m S_n \sum_{v=1}^p (S_{i_v} S_{j_v}) \right. \\ &\quad \left. + \nu^2 S_m S_n \sum_{v,\mu=1}^p (S_{i_v} S_{j_v})(S_{i_\mu} S_{j_\mu}) + \dots \right] . \end{aligned}$$

p ist die Zahl der paarweise verschiedenen Nächst-Nachbar-Wechselwirkungen. Die einzelnen Spinprodukte lassen sich wie in Abschn. 4.4.4 durch Graphen darstellen. In einem typischen Spinprodukt

$$S_m S_n \sum_{\{S_i\}} (S_{i_v} S_{j_v}) \dots (S_{i_p} S_{j_p})$$

wird die Summation $\sum_{\{S_i\}}$ über alle 2^N Spinkonfigurationen ausgeführt. Wegen $S_i = \pm 1$ liefern deshalb nur die Terme einen Beitrag, die lediglich gerade Poten-

zen der S_i enthalten (gerade Vertizes), mit Ausnahme der Spins an den Plätzen m und n , die wegen des Vorfaktors $S_m S_n$ eine ungerade Potenz aufweisen müssen. Ist das der Fall, dann liefern die Spinprodukte jeweils +1 und damit nach Spinsummation den Faktor 2^N .

Wir definieren:

$\rho_{mn}(l) =$ Zahl der Graphen aus l ($l \geq 1$) Teilstücken, die die Punkte n und m irgendwie enthalten. Alle Vertizes sind gerade mit Ausnahme derer bei n und m , die ungerade sein sollen.

Dann gilt offenbar:

$$\langle S_m S_n \rangle = \frac{2^N}{Z_N} \cosh^p(\beta J) \sum_{l=1}^{\infty} \rho_{mn}(l) v^l .$$

2. Für die lineare, offene Kette gibt es nur einen Graphen, der die Bedingungen erfüllt, und zwar der, bei dem m und n direkt miteinander verbunden sind:

$$\rho_{mn}(l) = \begin{cases} 1 & \text{für } l = |m - n| \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Mit $p = N - 1$ und Z_N aus Aufgabe 4.4.4 bleibt dann:

$$\begin{aligned} \langle S_m S_n \rangle &= \frac{2^N}{2^N \cosh^{N-1}(\beta J)} \cosh^{N-1}(\beta J) v^{|m-n|} \\ &= \tanh^{|m-n|}(\beta J) . \end{aligned}$$

Das ist mit (4.186) identisch.

3. Beim Ring haben wir zwei erlaubte Graphen, da sich die Punkte m und n auf dem Kreis in zwei Richtungen verbinden lassen. Längen: $l = |m - n|$ und $l = N - |m - n|$. Dann folgt mit $p = N$ und Z_N aus Aufgabe 4.4.4:

$$\begin{aligned} \langle S_m S_n \rangle &= \frac{1}{1 + \tanh^N(\beta J)} \left(\tanh^{|m-n|}(\beta J) + \tanh^{N-|m-n|}(\beta J) \right) \\ &= \tanh^{|m-n|}(\beta J) \frac{1 + \tanh^{N-2|m-n|}(\beta J)}{1 + \tanh^N(\beta J)} . \end{aligned}$$

Der zweite Faktor wird gleich eins im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$), da für $T > 0 \tanh(\beta J) < 1$. Damit sind die beiden Ausdrücke für die offene Kette und für den Ring im thermodynamischen Limes gleich.

Lösung zu Aufgabe 4.4.6

1. Wir untersuchen χ_T im kritischen Bereich,

$$\chi_T^c = c \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\gamma}$$

und versuchen es in die Gestalt

$$\chi_T^c = \sum_l \alpha_l (\beta J)^l$$

zu bringen:

$$\begin{aligned} \chi_T^c &= c \left(\frac{J \beta_c}{J \beta} - 1 \right)^{-\gamma} = c \left(\frac{j_c}{j} - 1 \right)^{-\gamma} \\ &= c \left(\frac{j}{j_c} \right)^\gamma \left(1 - \frac{j}{j_c} \right)^{-\gamma} \\ &= c \left(\frac{j}{j_c} \right)^\gamma \left(1 + \gamma \frac{j}{j_c} + \frac{1}{2!} \gamma(\gamma+1) \left(\frac{j}{j_c} \right)^2 + \dots \right. \\ &\quad \left. + \frac{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)\cdots(\gamma+k-1)}{k!} \left(\frac{j}{j_c} \right)^k + \dots \right). \end{aligned}$$

Das bedeutet:

$$\chi_T^c = c \left(\frac{j}{j_c} \right)^\gamma \sum_{l=0}^{\infty} \widehat{\alpha}_l j^l \quad \text{mit} \quad \widehat{\alpha}_l = \frac{\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+l-1)}{j_c^l l!}.$$

Der Vorfaktor ist für $T \rightarrow T_C$ unkritisch ($c(j/j_c)^\gamma \rightarrow c$). Der Konvergenzradius von χ_T ist also mit dem der Summe identisch. Es bleibt dann:

$$f(l) \equiv \frac{\widehat{\alpha}_l}{\widehat{\alpha}_{l-1}} = \frac{\gamma + l - 1}{j_c l} = \left(\frac{\gamma - 1}{j_c} \right) \frac{1}{l} + \frac{1}{j_c}.$$

$f(l)$ bildet als Funktion von $1/l$ eine Gerade mit der Steigung $(\gamma - 1)/j_c$ und dem Achsenabschnitt $1/j_c = k_B T_C/J$. Wie erwartet ist

$$R = \left(\lim_{l \rightarrow \infty} \frac{\widehat{\alpha}_l}{\widehat{\alpha}_{l-1}} \right)^{-1} = j_c = \beta_c J.$$

Kennt man nur endlich viele α_l , so kann man durch *Extrapolation* von α_l/α_{l-1} als Funktion von $1/l$ auf die (approximative) Bestimmung von γ über die Steigung

von $f(l)$ und T_C aus dem Achsenabschnitt hoffen. Die Korrekturterme im Ansatz von χ_T können für kleine l noch zu Oszillationen führen. Mit wachsendem l wird jedoch das kritische Verhalten dominieren. Die Extrapolationsmethode stellt deshalb ein mächtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der kritischen Größen nicht exakt lösbarer Modelle (z. B. 3d-Ising-Modell) dar.

2. Die Molekularfeld-Näherung des Heisenberg-Modells liefert für die isotherme Suszeptibilität das Curie-Weiß-Gesetz (4.151):

$$\begin{aligned}\chi_T &= \frac{C}{T - T_C} = \frac{C}{\frac{1}{k_B\beta} - \frac{1}{k_B\beta_c}} \\ &= Ck_B\beta\beta_c \frac{1}{\beta_c - \beta} = Ck_B\beta \frac{1}{1 - \frac{J\beta}{J\beta_c}} \\ &= Ck_B\beta \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{J\beta}{J\beta_c} \right)^l = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{Ck_B}{J^{l+1}} \frac{1}{\beta_c^l} (J\beta)^{l+1} \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \underbrace{\left(\frac{Ck_B}{J^l} \frac{1}{\beta_c^{l-1}} \right)}_{\alpha_l} (J\beta)^l.\end{aligned}$$

Also folgt:

$$\frac{\alpha_l}{\alpha_{l-1}} = \frac{J^{l-1} \beta_c^{l-2}}{J^l \beta_c^{l-1}} = \frac{1}{J\beta_c}.$$

Das bedeutet

$$R = J\beta_c$$

und

$$\frac{\gamma - 1}{J\beta_c} = 0 \quad \simeq \quad \gamma = 1.$$

Das ist das bekannte Ergebnis!

3. Nach Teil 2. von Aufgabe 4.4.3 gilt für $N \rightarrow \infty$ (das Volumen der Spinkette ist die Kettenlänge):

$$\begin{aligned}\chi_T(T, B_0 = 0) &= \beta \mu_0 \mu^2 \frac{N}{V} \exp(2\beta J) \\ &= \beta \mu_0 \mu^2 \frac{N}{V} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2\beta J)^l}{l!} \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \left(\mu_0 \mu^2 \frac{N}{V} \frac{2^{l-1}}{J(l-1)!} \right) (\beta J)^l\end{aligned}$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} \alpha_l (\beta J)^l \quad \text{mit} \quad \alpha_l = \mu_0 \mu^2 \frac{N}{V} \frac{2^{l-1}}{J(l-1)!}.$$

Damit gilt

$$\frac{\alpha_{l+1}}{\alpha_l} = \frac{2^l}{l!} \frac{(l-1)!}{2^{l-1}} = \frac{2}{l}.$$

Der Konvergenzradius ist also unendlich groß, was einem $T_C = 0$ entspricht:

$$R = \left(\lim_{l \rightarrow \infty} \frac{\alpha_{l+1}}{\alpha_l} \right)^{-1} = \infty = \frac{J}{k_B T_C}.$$

Lösung zu Aufgabe 4.4.7

1. Die Zustandssumme

$$Z_N(j) = \sum_{S_1}^{\pm 1} \sum_{S_2}^{\pm 1} \dots \sum_{S_N}^{\pm 1} \exp \left(j \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} \right)$$

kann wie folgt umgeformt werden:

$$Z_N(j) = \sum_{S_1}^{\pm 1} \dots \sum_{S_N}^{\pm 1} e^{j(S_1 S_2 + S_2 S_3)} e^{j(S_3 S_4 + S_4 S_5)} \dots e^{j(S_{N-1} S_N + S_N S_1)}.$$

Wir dürfen ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit annehmen, dass N eine gerade Zahl ist. Wir führen nun die Summationen über alle Spins mit geradem (!) Index aus:

$$Z_N(j) = \sum_{S_1}^{\pm 1} \sum_{S_3}^{\pm 1} \dots \sum_{S_{N-1}}^{\pm 1} \left(e^{j(S_1 + S_3)} + e^{-j(S_1 + S_3)} \right) \times \\ \times \left(e^{j(S_3 + S_5)} + e^{-j(S_3 + S_5)} \right) \times \dots \times \left(e^{j(S_{N-1} + S_1)} + e^{-j(S_{N-1} + S_1)} \right).$$

Wegen

$$e^{j(S_i + S_j)} + e^{-j(S_i + S_j)} = \begin{cases} 2 \cosh(2j) & \text{falls } S_i = S_j \\ 2 & \text{falls } S_i = -S_j \end{cases}$$

kann für beliebige i, j geschrieben werden:

$$e^{j(S_i + S_j)} + e^{-j(S_i + S_j)} = f(j) e^{j' S_i S_j}$$

mit

$$\begin{aligned} f(j) &= 2 \cosh^{\frac{1}{2}}(2j) \\ j' &= \frac{1}{2} \ln(\cosh(2j)) . \quad (*) \end{aligned}$$

Das bedeutet für die Zustandssumme:

$$Z_N(j) = (f(j))^{\frac{N}{2}} \sum_{S_1}^{\pm 1} \sum_{S_3}^{\pm 1} \dots \sum_{S_{N-1}}^{\pm 1} e^{j'(S_1 S_3 + S_3 S_5 + \dots)} .$$

Rechts taucht eine Zustandssumme zu halber Spinzahl und modifizierter Kopplung auf:

$$Z_N(j) = 2^{\frac{N}{2}} \cosh^{\frac{N}{4}}(2j) Z_{\frac{N}{2}}(j') .$$

Wegen

$$j > 0 \rightsquigarrow e^{2j} > e^{-2j} \rightsquigarrow e^{2j} > \frac{1}{2}(e^{2j} + e^{-2j}) \rightsquigarrow 2j > \ln(\cosh(2j)) = 2j'$$

ist $j' < j$, d. h. die modifizierte Kopplung ist schwächer als die ursprüngliche. Bei festem J bedeutet das, dass die *neue* Zustandssumme zu einer höheren Temperatur gehört.

2. Extensivität der freien Energie:

$$\ln Z_N(j) = N P(j) .$$

Dann gilt mit den Resultaten aus 1.:

$$\begin{aligned} \ln Z_N(j) &= \frac{N}{2} \ln f(j) + \ln Z_{\frac{N}{2}}(j') \\ \Leftrightarrow NP(j) &= \frac{N}{2} \ln f(j) + \frac{N}{2} P(j') \\ \Leftrightarrow P(j) &= \frac{1}{2} \left(\ln 2 + \frac{1}{2} \ln \cosh(2j) + P(j') \right) . \end{aligned}$$

Es bleibt:

$$\boxed{P(j) = \frac{1}{2} \left(\ln 2 + j' + P(j') \right)} . \quad (**)$$

$j \ll 1$ bedeutet bei festem J sehr hohe Temperatur. Dann wird aber die Wechselwirkung zwischen den Ising-Spins relativ unbedeutend und es gilt $Z_N \approx 2^N$.

Startet man also mit einem $j' \ll 1$, dann kann man zunächst $P(j') \approx \ln 2$ setzen. Im nächsten Schritt wird dann über (*) ein neues j und über (**) ein neues $P(j)$ festgelegt. Durch Iteration lässt sich damit $\ln Z_N(T)$ für beliebige Temperaturen bestimmen.

3. Nach (4.198) gilt:

$$F(j) = -Nk_B T \ln(2 \cosh j) \quad \approx \quad P(j) = \ln(2 \cosh j).$$

Wir setzen also in (**)

$$P(j') = \ln(2 \cosh j') ; \quad j' = \frac{1}{2} \ln(\cosh(2j)).$$

Damit gilt:

$$\begin{aligned} \cosh j' &= \frac{1}{2} \left(\exp \left(\ln \cosh^{\frac{1}{2}}(2j) \right) + \exp \left(-\ln \cosh^{\frac{1}{2}}(2j) \right) \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\cosh^{\frac{1}{2}}(2j) + \frac{1}{\cosh^{\frac{1}{2}}(2j)} \right) = \frac{1}{2} \frac{\cosh(2j) + 1}{\cosh^{\frac{1}{2}}(2j)} \\ &\approx P(j') = \ln \frac{\cosh(2j) + 1}{\cosh^{\frac{1}{2}}(2j)} = \ln(2 \cosh^2(j)) - \frac{1}{2} \ln \cosh(2j) \\ &\approx j' + P(j') = \ln(2 \cosh^2(j)) \\ &\approx \ln 2 + j' + P(j') = \ln(2^2 \cosh^2(j)) = 2 \ln(2 \cosh(j)) = 2P(j). \end{aligned}$$

Damit ist gezeigt, dass die Rekursionsformel (**) die exakte Lösung reproduziert.

Lösung zu Aufgabe 4.4.8

Es ist zu berechnen:

$$\det(1 - \nu m(q)) = \begin{vmatrix} 1 - \nu Q_1 & -\nu \lambda Q_1 & 0 & -\nu \lambda^* Q_1 \\ -\nu \lambda^* Q_2 & 1 - \nu Q_2 & -\nu \lambda Q_2 & 0 \\ 0 & -\nu \lambda^* Q_1^* & 1 - \nu Q_1^* & -\nu \lambda Q_1^* \\ -\nu \lambda Q_2^* & 0 & -\nu \lambda^* Q_2^* & 1 - \nu Q_2^* \end{vmatrix}.$$

Entwicklung nach der ersten Zeile:

$$\det(1 - \nu m(q)) = (1 - \nu Q_1) \begin{vmatrix} 1 - \nu Q_2 & -\nu \lambda Q_2 & 0 \\ -\nu \lambda^* Q_1^* & 1 - \nu Q_1^* & -\nu \lambda Q_1^* \\ 0 & -\nu \lambda^* Q_2^* & 1 - \nu Q_2^* \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned}
& + \nu \lambda Q_1 \begin{vmatrix} -\nu \lambda^* Q_2 & -\nu \lambda Q_2 & 0 \\ 0 & 1 - \nu Q_1^* & -\nu \lambda Q_1^* \\ -\nu \lambda Q_2^* & -\nu \lambda^* Q_2^* & 1 - \nu Q_2^* \end{vmatrix} \\
& + \nu \lambda^* Q_1 \begin{vmatrix} -\nu \lambda^* Q_2 & 1 - \nu Q_2 & -\nu \lambda Q_2 \\ 0 & -\nu \lambda^* Q_1^* & 1 - \nu Q_1^* \\ -\nu \lambda Q_2^* & 0 & -\nu \lambda^* Q_2^* \end{vmatrix} \\
& = \det A + \det B + \det C.
\end{aligned}$$

Wir benutzen im Folgenden

$$\lambda \lambda^* = Q_1 Q_1^* = Q_2 Q_2^* = 1; \quad \lambda^4 = \lambda^{*4} = -1; \quad Q_{1,2} + Q_{1,2}^* = 2 \cos q_{1,2}$$

und werten die einzelnen Summanden gesondert aus:

$$\begin{aligned}
\det A &= (1 - \nu Q_1) \left((1 - \nu Q_2)(1 - \nu Q_1^*)(1 - \nu Q_2^*) \right. \\
&\quad \left. - \nu^2 Q_1^* Q_2^* (1 - \nu Q_2) - \nu^2 (1 - \nu Q_2^*) Q_1^* Q_2 \right) \\
&= (1 - \nu Q_1) \left((1 - \nu Q_1^*)(1 - \nu(Q_2 + Q_2^*) + \nu^2) \right. \\
&\quad \left. - \nu^2 Q_1^*(Q_2 + Q_2^*) + 2\nu^3 Q_1^* \right) \\
&= (1 - \nu Q_1) \left(1 - 2\nu \cos q_2 + \nu^2 - \nu Q_1^* + \nu^3 Q_1^* \right) \\
&= 1 - 2\nu(\cos q_1 + \cos q_2) + 2\nu^2(1 + Q_1 \cos q_2) + \nu^3(Q_1^* - Q_1) - \nu^4
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\det B &= \nu \lambda Q_1 \left(-\nu \lambda^* Q_2 (1 - \nu Q_1^*)(1 - \nu Q_2^*) - \nu^3 \lambda^3 Q_1^* + \nu^3 \lambda^* Q_1^* \right) \\
&= -\nu^2 Q_1 Q_2 \left(1 - \nu(Q_1^* + Q_2^*) + \nu^2 Q_1^* Q_2^* \right) + 2\nu^4 \\
&= -\nu^2 Q_1 Q_2 + \nu^3 (Q_2 + Q_1) + \nu^4
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\det C &= \nu \lambda^* Q_1 \left(-\nu^3 \lambda^{*3} Q_1^* - \nu \lambda Q_2^* (1 - \nu Q_2)(1 - \nu Q_1^*) + \nu^3 \lambda Q_1^* \right) \\
&= \nu^4 - \nu^2 Q_1 Q_2^* \left(1 - \nu(Q_2 + Q_1^*) + \nu^2 Q_2 Q_1^* \right) + \nu^4 \\
&= 2\nu^4 - \nu^2 Q_1 Q_2^* + \nu^3 (Q_1 + Q_2^*) - \nu^4 \\
&= -\nu^2 Q_1 Q_2^* + \nu^3 (Q_1 + Q_2^*) + \nu^4.
\end{aligned}$$

Zusammenfassung:

$$\det(1 - \nu m(q)) = 1 - 2\nu(\cos q_1 + \cos q_2)$$

$$\begin{aligned}
& + v^2(2 + 2Q_1 \cos q_2 - Q_1(Q_2 + Q_2^*)) \\
& + v^3(Q_1^* - Q_1 + Q_1 + Q_2 + Q_1 + Q_2^*) + v^4 \\
& = 1 - 2v(\cos q_1 + \cos q_2) + 2v^2 + 2v^3(\cos q_1 + \cos q_2) + v^4 \\
& = (1 + v^2)^2 - 2v(1 - v^2)(\cos q_1 + \cos q_2).
\end{aligned}$$

Dieses in (4.215) eingesetzt, ergibt (4.216).

Abschnitt 4.6.4

Lösung zu Aufgabe 4.6.1

1. In Abschn. 4.4.7 wird die Äquivalenz des Ising- und des Gittergas-Modells gezeigt. Diese setzt voraus, dass der Feldterm $2b$ in der kanonischen Zustandssumme des Ising-Spinsystems mit dem chemischen Potential μ der großkanonischen Zustandssumme des Gittergases zu identifizieren ist (s. Gl. (4.249) in Abschn. 4.4.7). Nach der Yang-Lee-Theorie des Phasenübergangs ist nach den Nullstellen der Zustandssumme als Funktion der Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ zu suchen. Wir werden also versuchen, die Ising-Zustandssumme als Funktion von $z = \exp(2\beta b)$ darzustellen.

Nach (4.193) gilt für die Zustandssumme zunächst:

$$\begin{aligned}
Z_N(T, B_0) &= E_+^N + E_-^N \\
E_{\pm} &= e^{\beta J} \left\{ \cosh(\beta b) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta b) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right\}.
\end{aligned}$$

Mit der Fugazität $z = e^{2\beta b}$ gilt:

$$\cosh(\beta b) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{z} + \frac{1}{\sqrt{z}} \right); \quad \cosh^2(\beta b) = \frac{1}{4} \left(z + \frac{1}{z} + 2 \right).$$

Außerdem führen wir noch die von z unabhängige Größe x ein:

$$x = e^{-2\beta J} \rightsquigarrow \sinh(2\beta J) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x} - x \right).$$

Damit ergibt sich:

$$E_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{x}} \left\{ \frac{1}{2} \left(\sqrt{z} + \frac{1}{\sqrt{z}} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(z + \frac{1}{z} \right) - \frac{1}{2} + x^2} \right\}.$$

Damit ist die z -Abhängigkeit der Zustandssumme Z_N bestimmt.

2. Für die Z_N -Nullstellen z_n muss gelten:

$$E_+^N \stackrel{!}{=} -E_-^N .$$

Das ist gleichbedeutend mit:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\sqrt{z}_n + \frac{1}{\sqrt{z}_n} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(z_n + \frac{1}{z_n} \right) - \frac{1}{2} + x^2} &\stackrel{!}{=} \\ &\stackrel{!}{=} (-1)^{1/N} \left\{ \frac{1}{2} \left(\sqrt{z}_n + \frac{1}{\sqrt{z}_n} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \left(z_n + \frac{1}{z_n} \right) - \frac{1}{2} + x^2} \right\} . \end{aligned}$$

Wir versuchen den Ansatz

$$z_n = \exp(i\varphi_n)$$

und können dann verwenden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\sqrt{z}_n + \frac{1}{\sqrt{z}_n} \right) &= \cos \left(\frac{\varphi_n}{2} \right) = \sqrt{\frac{1}{2}(1 + \cos \varphi_n)} \\ \frac{1}{4} \left(z_n + \frac{1}{z_n} \right) &= \frac{1}{2} \cos \varphi_n . \end{aligned}$$

Ferner gilt:

$$y_n = (-1)^{1/N} = \exp \left(i\pi \frac{2n-1}{N} \right) ; \quad n = 1, 2, \dots, N .$$

Damit ist zu lösen:

$$\begin{aligned} \cos \left(\frac{\varphi_n}{2} \right) (1 - y_n) &\stackrel{!}{=} -(1 + y_n) \sqrt{\frac{1}{2}(\cos \varphi_n - 1) + x^2} \\ &\simeq \frac{1}{2}(1 + \cos \varphi_n)(1 - y_n)^2 = (1 + y_n)^2 \left(\frac{1}{2}(\cos \varphi_n - 1) + x^2 \right) \\ &\simeq \cos \varphi_n \left\{ 1 - \frac{(1 + y_n)^2}{(1 - y_n)^2} \right\} = \frac{(1 + y_n)^2}{(1 - y_n)^2} (-1 + 2x^2) - 1 \\ &\simeq \cos \varphi_n \{-4y_n\} = (1 + y_n)^2(-1 + 2x^2) - (1 - y_n)^2 \\ &\quad = -2(1 + y_n^2) + 2x^2(1 + y_n^2) + 4y_n x^2 \\ &\quad = -2(1 - x^2)(1 + y_n^2) + 4y_n x^2 \\ &\simeq \cos \varphi_n = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{y_n} + y_n \right) (1 - x^2) - x^2 . \end{aligned}$$

Die Nullstellen der kanonischen Zustandssumme

$$z_n = \exp(i\varphi_n) ; \quad \cos \varphi_n = (1 - x^2) \cos \left(\pi \frac{2n-1}{N} \right) - x^2 .$$

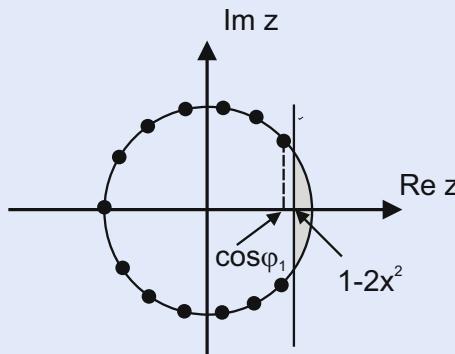


Abb. A.14

liegen also auf dem Einheitskreis in der komplexen z -Ebene (s. Abb. A.14). Man beachte, dass die notwendige Bedingung $|\cos \varphi_n| \leq 1$ nur für $0 \leq x = \exp(-2\beta J) \leq 1$ erfüllt werden kann. Für $x > 1$ ist $\cos \varphi_n$ stets kleiner als -1 . Deswegen muss eine ferromagnetische Kopplung $J > 0$ angenommen werden.

Im endlichen System liegen alle Nullstellen auf dem Einheitskreis links der vertikalen Parallelen zur imaginären Achse, die die reelle Achse bei $1 - 2x^2$ schneidet. Es liegt also **keine** Nullstelle im *physikalischen Gebiet*, d. h. auf der reellen Achse $z > 0$ (Abschn. 4.6.1).

3. Im thermodynamischen Limes, der im Spingitter mit konstanten Gitterabständen durch $N \rightarrow \infty$ geben ist, rücken die Nullstellen immer dichter zusammen und bilden schließlich eine homogene Belegung des Einheitskreises links der Vertikalen durch $\text{Re } z = 1 - 2x^2$ (s. Abb. A.15).

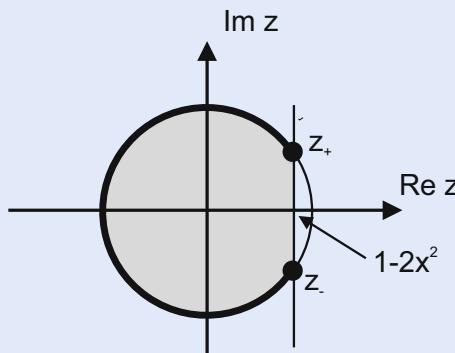


Abb. A.15

Für die Endpunkte z_{\pm} gilt:

$$\begin{aligned}\cos \varphi_{\pm} &= 1 - 2x^2 \\ \sin \varphi_{\pm} &= \pm \sqrt{1 - (1 - 2x^2)^2} = \pm 2x\sqrt{1 - x^2} \\ z_{\pm} &\simeq (1 - 2x^2) \pm i2x\sqrt{1 - x^2}.\end{aligned}$$

Für alle $T > 0$ ist $x \neq 0$. Die Endpunkte der Verteilung z_{\pm} haben also für endliche Temperaturen einen nicht-verschwindenden Imaginärteil. Die Nullstellenverteilung erreicht deshalb auch im thermodynamischen Limes **nicht** die positiv-reelle Achse. Die Yang-Lee-Theorie bestätigt damit das anderweitig schon gefundene Ergebnis, dass das eindimensionale Ising-Modell bei endlichen Temperaturen keinen Phasenübergang zulässt.

Bei $T = 0$ wird $x = 0$ und damit $z_{\pm} = +1$. Formal ist also bei $T = 0$ ein Phasenübergang möglich (s. (4.188)). Für $T \rightarrow \infty$ wird $x = 1$. Auch dann verschwinden die Imaginärteile von z_{\pm} ; die Nullstellen ($z_{\pm} = -1$) liegen aber nicht im *physikalischen Gebiet*.

Lösung zu Aufgabe 4.6.2

1. Zustandsumme des Gittergases II in der z -Darstellung

$$\begin{aligned}\Xi_z^{(II)}(T, K) &= \sum_{X \subset K} \exp(\beta(\mu N(X) - U_{II}(X))) \\ &= \sum_{X \subset K} z^{N(X)} \prod_{\substack{i \in X \\ j \notin X}} \exp(-\beta \varphi_{II}(i, j)).\end{aligned}$$

Wir benutzen hier dieselbe Notation wie in Abschn. 4.4.6. $z = e^{\beta\mu}$: Fugazität; K : Menge aller Parzellen des Gittergases; X : Menge aller besetzten Parzellen; $N(X)$: Zahl der besetzten Zellen in der Menge X .

Summiert wird über alle denkbaren Teilmengen $X \subset K$. $\Xi_z^{(II)}(T, K)$ ist offensichtlich ein Polynom $N(K)$ -ten Grades in z

$$\Xi_z^{(II)}(T, K) = 1 + g_1 z + g_2 z^2 + \dots + g_N z^{N(K)}$$

mit reellen, nicht-negativen Koeffizienten g_n . Keine der $N(K)$ Nullstellen kann also auf der positiv-reellen (*physikalischen*) Achse liegen, höchstens auf der negativ-reellen Achse. Ansonsten sind die Nullstellen komplex (s. Abschn. 4.6.1). Wird die Nullstellengleichung

$$0 \stackrel{!}{=} 1 + g_1 z_n + g_2 z_n^2 + \dots + g_N z_n^{N(K)}$$

von z_n erfüllt, dann offensichtlich auch von z_n^* , da die g_n sämtlich reell sind.

2. Nach Gl. (4.235) in Abschn. 4.4.6 gilt für das Gittergas II die Symmetrie:

$$\Xi_{\mu}^{(\text{II})}(T, K) = \exp(\beta\mu N(K)) \Xi_{-\mu}^{(\text{II})}(T, K).$$

Das bedeutet in der z -Darstellung:

$$\Xi_z^{(\text{II})}(T, K) = z^{N(K)} \Xi_{1/z}^{(\text{II})}(T, K).$$

Wegen $z^{N(K)} \neq 0$ folgt aus

$$\Xi_{z_n}^{(\text{II})}(T, K) = 0$$

auch

$$\Xi_{1/z_n}^{(\text{II})}(T, K) = 0.$$

Mit z_n ist also auch $1/z_n$ Nullstelle!

3. Die $\{z_n\}$ bilden einen vollständigen Satz von $N(K)$ Nullstellen, die $\{1/z_n\}$ ebenfalls. Es muss also Zusammenhänge geben.

Vorschlag 1:

$$z_n = z_n^{-1} \quad \forall n \quad \rightsquigarrow \quad z_n^2 = 1.$$

Das könnte nur von den reellen Nullstellen ($z_n = \pm 1$) erfüllt werden, nicht aber von den $(N(K) - 2)$ anderen, komplexen Nullstellen!

Vorschlag 2:

$$z_n = 1/z_n^* \quad \forall n \quad \rightsquigarrow \quad |z_n|^2 = 1.$$

Das wäre denkbar (s. Spezialfall in Aufgabe 4.6.1)!

- Die Nullstellen liegen dann samt und sonders auf dem Einheitskreis in der komplexen z -Ebene.

Dass der *plausible* Vorschlag 2 tatsächlich richtig ist, ist die Aussage des sog. *Kreistheorems* (T. D. Lee, C. N. Yang, Phys. Rev. **87**, 410 (1952)), dessen expliziter Beweis sich allerdings recht aufwendig gestaltet.

4. Im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) werden die Nullstellen den Einheitskreis ganz oder teilweise dicht belegen. Dann könnte bei $z = +1$ ein Phasenübergang möglich werden. Das kann, muss aber nicht so sein. Sicher ist, dass bei $z \neq +1$ auf keinen Fall ein Phasenübergang auftreten kann. $z \neq +1$ bedeutet $\mu \neq 0$. Für nicht-verschwindendes chemisches Potential ist also ein Phasenübergang im Gittergas-Modell ausgeschlossen.

5. In Abschn. 4.4.7 wird die thermodynamische Äquivalenz von Gittergas- und Ising-Modell gezeigt, wobei die Zuordnung

$$\mu \leftrightarrow 2b = 2g\mu_B B_0$$

gilt. $\mu \neq 0$ bedeutet also $B_0 \neq 0$. Im endlichen Feld ist demnach kein Phasenübergang möglich, und zwar unabhängig von der Gitterdimension des Ising-Modells!

Sachverzeichnis

A

Abweichung
relative, 12
adiabatisch, 49
Äquivalenz
statistische, 65, 74, 88, 91, 93
Amplituden, kritische, 329
Antikommutator, 177
Austauschfeld, 338
Austauschintegrale, 336
Austauschwechselwirkung, 336
Austrittsarbeit, 230

B

BCS-Theorie, 293
Besetzungszahl, 178
mittlere, 181
Besetzungszahloperator, 178
Bewegungsgleichung, 109
Bindungsenergie, 256
Binomialverteilung, 8, 13
Blockspin, 309, 316
Blockspinbild, 315
Bohr'scher Radius, 227
Bohr-van Leeuwen-Theorem, 80, 208, 281
Boltzmann'sche Eta-Funktion (H -Funktion),
153, 154
Boltzmann-Abzählung, korrekte, 27, 59, 187,
395
Boltzmann-Konstante, 39, 44
Boltzmann-Statistik, 233
Bose-Einstein-Kondensation, 182, 237, 240,
243, 249
Bose-Einstein-Verteilungsfunktion, 182
Bose-Funktion, 254

Bosonen, 175, 177, 180

Bravais-Gitter, 256

Brillouin-Funktion, 139, 334

Brillouin-Zone, erste, 258, 263

de Broglie-Wellenlänge, thermische, 69, 92, 187,
190, 236, 238, 241, 389

Buckingham-Gunton-Ungleichungen, 318

C

Cauchy-Riemann'sche Differentialgleichungen,
122
Clausius-Clapeyron-Gleichung, 245, 284
Coulomb-Eichung, 208
Curie-Gesetz, 336, 364
Curie-Konstante, 336
Curie-Temperatur, 292, 339
paramagnetische, 340
Curie-Weiß-Gesetz, 340

D

Dampf, übersättigter, 286
Darwin-Fowler-Methode, 121
Debye'sche Theorie, 115
Debye'sches T^3 -Gesetz, 201, 266
Debye-Frequenz, 140, 264
Debye-Modell, 140, 263, 264
Debye-Temperatur, 265
Diamagnetismus, 208, 221, 287
Dichtekorrelation, 294
Dichtekorrelationsfunktion, 344
Dichtematrix, 103
Dichteverteilungsfunktion, 17, 65, 85, 86, 109
Dispersionszweig, 258, 263
Doppelfakultät, 60

- Doppler-Effekt, 81
Druck, 49, 52, 88
 des idealen Bose-Gases, 244
Dulong-Petit'sches Gesetz, 141
- E**
Ehrenfest-Gleichungen, 288
Ehrenfest-Klassifikation, 289
Ehrenfest-Schema, 288, 290
Eigenvolumen, 344
Einstein-Modell, 140
Einstein-Temperatur, 140
Elektronengas
 entartetes, 221
Energie
 freie, 71, 76, 83, 121, 143, 162, 165, 246, 285, 362
 innere, 29, 52, 88, 113, 120, 132, 149, 237, 246, 254, 267
 des idealen Fermi-Gases, 200
 des Phononengases, 266
Energiedichte
 des Photonengases, 254
 spektrale, 255
Energiefläche, 16
Energiefluktuation, 46
Ensemble
 großkanonisches, 146
 kanonisches, 118
 statistisches, 19, 19, 65, 108
Ensemble-Strömung, 23
Enthalpie, freie, 285
Entropie, 38, 52, 74, 76, 83, 91, 113, 132, 151, 247, 362
 des idealen Bose-Gases, 268
 des idealen Fermi-Gases, 203
 des idealen Gases, 56
 des Phononengases, 266
 statistische, 39
 thermodynamische, 39
Entwicklungssatz, 104
Ergodenhypothese, 29
Erwartungswert, 120
Erzeugungsoperator, 177
Exponent, kritischer, 302, 327, 342
 des Ordnungsparameters, 376
Extensivität, 40, 71
 der Entropie, 42
- Extrapolationsmethoden, 356
Extremaleigenschaft
 der Eta-Funktion, 155
- F**
Familien von Schlaufen, 367
Fehlerintegral, 219
Fermi-Dirac-Funktion, 192, 192, 195
Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion, 182
Fermi-Energie, 193
Fermi-Gas
 entartetes, 186, 191
 ideales, 186
 relativistisches, 226
 nicht entartetes, 190
Fermi-Kante, 193
Fermi-Kugel, 194
Fermi-Temperatur, 195
Fermi-Wellenvektor, 194
Fermionen, 175, 177, 180
 extrem relativistische, 231
Ferromagnet, 292
Ferromagnetismus, 336
Flüssigkeit, überhitzte, 286
Fluktuation
 kritische, 293, 296, 331
Fluktuations-Dissipations-Theorem, 295, 325, 331, 345, 363, 403
Fock-Zustände, 176
Fourier-Reihe, 232
Fugazität, 86, 148
Funktion
 verallgemeinert homogene, 308, 312, 317
- G**
Gamma-Funktion (Γ -Funktion), 197, 253, 268
Gamma-Raum (Γ -Raum), 15
Gas, ideales, 55, 92
Gauß-Glocke, 10
Gauß-Verteilung, 11
Gesamtheit, 20
 großkanonische, 83, 87, 145, 153
 kanonische, 65, 68, 120, 152
 mikrokanonische, 26, 41, 52, 64, 111, 152
 stationäre, 110, 120
 Statistische, 108
Gewicht

- einer Schlaufe, 370
eines Weges, 370
Gibb'sche Phasenregel, 283
Gibb'sches Paradoxon, 58, 113
Gibbs-Duhem-Relation, 84, 253
Gitterschwingungen, 256
Gittervektor, reziproker, 258
Gleichgewicht, 5
 statistisches, 24
 thermisches, 38, 43, 44, 118, 124
 thermodynamisches, 21
Gleichgewichtszustand, 47
Gleichverteilungssatz
 der Energie, 54
 klassischer, 140
 verallgemeinerter, 53, 54, 79
Grenzfall, klassischer, 190, 238
Grenzwertfunktion, 389
Griffiths-Ungleichung, 307
Grundbedingung für stabile Potentiale, 393
Grundrelation der Thermodynamik, 51
Gruppengeschwindigkeit, 262
- H**
H₂O-Phasendiagramm, 283
Höhenformel, Barometrische, 82
de Haas-van Alphen-Effekt, 208, 213, 219, 223
Hamilton'sche Bewegungsgleichungen, 15
Hamilton-Funktion, 16, 28, 52
 des Ising-Modells, 356
„hard core“, 343, 344, 394, 400
„hard core“-Potential, 394, 400
Hauptsatz der Thermodynamik
 Dritter, 114, 139–141, 201, 203, 247, 267, 363
 Erster, 51
 Zweiter, 45, 155
Heisenberg-Darstellung, 261
Heisenberg-Modell, 306, 336, 355
Hochtemperaturrentwicklung, 364
Homogenität, räumliche, 294
Homogenitätspostulat, 308
Homogenitätsrelation, 56
Hyperfläche, 16
„hyperscaling“, 318, 318, 332
- I**
Impulse, generalisierte, 15
Indeterminismus, quantenmechanischer, 103
Integral der Bewegung, 25
Interpretation, geometrische, des
 Phasenübergangs erster Ordnung, 285
Invarianz
 adiabatische, 63
Irreversibilität, 5
Ising-Modell, 306, 355
Ising-Spin, 294, 357
Isolatoren, magnetische, 336
Isotherme
 des idealen Bose-Gases, 244, 245
 kritische, 304
- K**
Kadanoff-Konstruktion, 308, 314
Katastrophenpotential, 391
Knoten, 366
Kommutator, 109, 177
Kompressibilität, 287, 290, 304, 345
Kondensationsgebiet, 241, 242
Konfiguration, wahrscheinlichste, 35, 67
Kontakt, thermischer, 34, 37, 46, 65, 124
Kontinuitätsgleichung, 22
Koordinaten, generalisierte, 15
Korrelationsfunktion, 138, 293
 des Ordnungsparameters, 324
 direkte, 348
Korrelationslänge, 295, 296, 305, 308, 327, 330, 347
Korrespondenzprinzip, 109, 260
Kraft, konjugierte, 341
Kritikalität, 347
- L**
lambda-Übergang (λ -Übergang), 249
Landau-Diamagnetismus, 219, 223
Landau-Energien, 223
Landau-Niveaus, 210
Landau-Quantenzahl, 211
Landau-Suszeptibilität, 208
Landau-Theorie, 322, 327
Landau-Zylinder, 212
Langevin-Funktion, 334
Langevin-Paramagnetismus, 79, 139, 205, 332

- Larmor-Suszeptibilität, 223
 Legendre-Transformation, 90
 Limes, thermodynamischer, 187, 242, 269, 296, 360, 388, 403
 Liouville-Gleichung, 23, 108, 109
 Liouville-Theorem, 23, 30
 Lückenparameter, 293
- M**
 Magnetisierung, 222
 spontane, 292, 338, 359, 376
 Magnetisierungsarbeit, 214
 Magnonen, 250
 Masse, effektive, 223
 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, 63, 81
 Maxwell-Boltzmann-Verteilung, 190
 Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion, 183
 Methode der Lagrange'schen
 Multiplikatoren, 133, 150
 Mischkristall, 292
 Mischungsentropie, 58
 Mittelwert, 8, 104, 125
 Molekularfeldnäherung, 337, 338
 Moment, magnetisches, 80, 333
- N**
 Näherung, harmonische, 257
 Nernst'scher Wärmesatz, 114
 Normalkoordinaten, 140, 259, 272
 quantisierte, 261
 Normalschwingung, 140
 Nullpunktsdruck, 202, 227, 231
- O**
 Observable, 16, 109
 Onsager-Lösung, 289
 Opaleszenz, kritische, 347
 Operator, Statistischer, 104, 106, 109, 119, 146, 151
 der großkanonischen Gesamtheit, 147
 Ordnungsparameter, 291, 303, 313, 321, 341
 Ornstein-Zernike-Integralgleichung, 348
 Ornstein-Zernike-Näherung, 349
 Ornstein-Zernike-Theorie, 344
 Ornstein-Zernike-Verhalten, 295, 305, 349
- Orthowasserstoff, 141
 Oszillator
 linearer harmonischer, 30, 209
- P**
 Paarkorrelation, 294, 344
 Paramagnetismus, 204, 208
 Parawasserstoff, 141
 Pauli-Paramagnetismus, 205, 207
 Pauli-Prinzip, 176, 186
 Pauli-Spinparamagnetismus, 219, 222
 Pauli-Suszeptibilität, 207, 208
 Permutation, 175
 Phänomen, kritisches, 296
 Phase, 282
 metastabile, 286, 289
 Phasenübergang, 399
 n-ter Ordnung, 284
 erster Ordnung, 284, 410
 kontinuierlicher, 291
 zweiter Ordnung, 290, 374
 Phasenbahn, 15
 Phasenraum, 15
 Phasenraumfunktion, 16, 109
 Phasenraumgeschwindigkeit, 21
 Phasentrajektorie, 15
 Phasenvektor, 15
 Phasenvolumen, 26, 30, 39, 52, 55, 112, 113, 252
 des idealen Gases, 56
 Phononen, 201, 250, 256, 261
 Phononengas, 262
 Photonen, 250
 Photonengas, 250, 251
 Photonenspin, 251
 Photonenzahl, mittlere, 254
 Planck'sche Strahlungsformel, 255
 Planck'sches Wirkungsquantum, 26
 Poisson-Klammer, 16, 109
 Poisson-Verteilung, 13
 Postulat der gleichen „a priori“-Wahrscheinlichkeiten, 4, 26, 111, 112, 119
 Potential
 chemisches, 47, 48, 52, 198, 250
 großkanonisches, 83, 89, 145, 149, 180, 214, 215, 221, 235, 262
 des idealen Bose-Gases, 237
 des idealen Fermi-Gases, 188
 des Phononengases, 265, 266

- des Photonengases, 252
stabiles, 393
thermodynamisches, 52
des idealen Bose-Gases, 246
Potenzgesetzverhalten, 302
Prinzip der Ununterscheidbarkeit, 59, 174
- Q**
Quantengas
ideales, 178
Quantenkorrektur, 191, 239
Quantisierung, zweite, 176
Quasiergodenhypothese, 17, 20
- R**
Randbedingungen, periodische, 187, 252
Rastervolumen, 187
Rayleigh-Jeans-Formel, 255
Reichweite
einer Korrelation, 295, 296
Relaxationszeit, 38
Renormierungstheorie, 307
Response-Funktionen, 290
Richardson-Formel, 230
Richtungsquantelung, 333
Riemann'sche zeta-Funktion (ζ -Funktion), 197, 240, 253
Rushbrooke-Ungleichung, 307
- S**
Sackur-Tetrode-Gleichung, 57, 58, 94
Sättigungsmagnetisierung, 334
Sätze von Yang und Lee, 404, 405
Sattelpunkt, 122, 143
Sattelpunktsmethode, 121, 124, 142, 143, 183
Schallgeschwindigkeit, 263
Schallwellen, 262
Scharmittel, 20, 21
Scharmittelwert, 108
Schlaufe, 366
Schmelzkurve, 283
Schwankung
mittlere quadratische, 8, 131
relative, 93, 132
relative
quadratische, 21, 125
- Schwankungsformel, 73, 120, 135, 149
Selbstüberschneidung, 367
Selbstkorrelationsfunktion, 348
Skalengesetze, 308, 308, 315, 317, 318
Skalenhypothese, 308, 314
Skalentransformation, 309
Slater-Determinante, 175
Sommerfeld-Entwicklung, 197, 207
Spin-Statistik-Zusammenhang, 175
Spindimensionalität, 306
Spinkorrelation, 294
Spinkorrelationsfunktion, 358
Störungstheorie zweiter Ordnung, 160
Stabilität, thermische, 73
Stabilitätsbedingungen, 285
Stabilitätskriterium
der kanonischen Gesamtheit, 396
mechanisches, 91
thermisches, 72
Stefan-Boltzmann-Gesetz, 254
Stefan-Boltzmann-Konstante, 253
Stirling-Formel, 8, 13, 56, 133, 395
Strahlungsdruck, 253
Streuamplitude, 346
Streuintensität, 346
Strukturfaktor, statischer, 345, 349
Sublimationskurve, 283
Superfluidität, 249
Supraleiter, 292
Suszeptibilität, 205, 287, 290, 304
der Leitungselektronen, 222
isotherme, 295, 329
- System
isoliertes, 4, 44
nichtergodisches, 17
quasiisoliertes, 25
- T**
Teilchen, identische, 174
Teilchen-Welle-Dualismus, 252
Teilchendichte
kritische, 241
Teilchenzahl, 9, 92, 93
Teilchenzahloperator, 178
Temperatur, 43, 44, 52, 74
absolute, 39
kritische, 241, 290
statistische, 39

Theorien, Klassische, 329, 344
 Transfer-Matrix-Methode, 360
 Transferfunktion, 360
 Transfermatrix, 360
 Transposition, 175
 Tripelpunkt, 283

U

Uebergang, irreversiblerÜbergang, irreversibler,
 38
 Umwandlungswärme, 285
 latente, 246, 284
 Universalitätshypothese, 306
 Unterkühlung, 289

V

Vakuumzustand, 177
 Variable, natürliche, 70, 71
 Vektorpotential, 208
 Verdampfungskurve, 283
 Vernichtungsoperator, 177
 Vertauschungsrelationen, fundamentale, 177
 Verteilung, stationäre, 21, 24
 Verteilungsfunktion, 20
 normierte, 20
 Vertex, 365
 Virial der Kräfte, 54
 Virialentwicklung, 270
 Virialsatz, 54

W

van der Waals'sche Zustandsgleichung, 342, 344
 van der Waals-Gas, 342
 Wärmebad, 65
 Wärmekapazität, 72, 200, 247, 266, 267, 290,
 303, 363
 Wärmestrahlung, 252
 Wahrscheinlichkeitsdichte, 21
 Wechselwirkungsdarstellung
 thermodynamische, 158, 159
 Wechselwirkungsdarstellung

„modifizierte“, 159
 Wechselwirkungspotential
 von Lennard und Jones, 342
 Weg, gerichteter, 369
 Wellengleichung, homogene, 250
 Widom-Ungleichung, 307
 Wien'sche Strahlungsformel, 255
 Wien'sches Verschiebungsgesetz, 271

X

Ξ_z -Nullstellen, 405, 407
 XY-Modell, 306, 355

Y

Yang-Lee-Theorie des Phasenübergangs, 406

Z

Zeitmittel, 17, 19–21
 Zustand
 gemischter, 105
 reiner, 104, 107
 Zustandsänderung
 quasistatische, 51
 Zustandsdichte, 27, 39, 69, 114, 191
 der idealen Quantengase, 192
 des Phononengases, 262
 Zustandsgleichung
 kalorische, 57, 237
 der idealen Quantengase, 181
 des idealen Bose-Gases, 237
 des idealen Fermi-Gases, 189
 thermische, 57, 180, 186, 189, 190, 202, 237,
 362
 der idealen Quantengase, 181
 Zustandssumme, 68, 71, 120, 389
 großkanonische, 86, 88, 145, 147, 179, 391
 kanonische, 124, 160, 389
 in zweiter Ordnung Störungstheorie, 161
 Zwangsbedingungen, holonom-skleronome, 16
 Zyklotronfrequenz, 209